

Our Ref.:  
KOY-8

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
T. Yamanouchi, et al :  
  
Serial No.: : 600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
Filed: Concurrently herewith :  
For: TONER AND IMAGE FORMING METHOD :  
:  
- - - - -x


September 17, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,



MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. 2002-273210 filed September 19, 2002.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2002年 9月19日  
Date of Application:

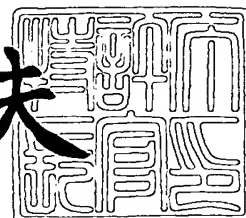
出願番号                      特願2002-273210  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP 2002-273210]

出願人                      コニカ株式会社  
Applicant(s):                      ミノルタ株式会社

2003年 7月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号    出証特2003-3059259

【書類名】 特許願

【整理番号】 DOI01513

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

    【氏名】 山之内 貴生

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

    【氏名】 内田 雅文

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

    【氏名】 安野 政裕

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

    【氏名】 筒井 主税

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

    【氏名】 新井 健

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000006079

    【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100078754

【弁理士】

【氏名又は名称】 大井 正彦

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015196

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006393

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法に用いられるトナーにおいて、

その体積平均粒径が  $3 \sim 9 \mu\text{m}$  であり、形状係数の算術平均値が  $1.1 \sim 1.5$  であり、形状係数の変動係数が  $16\%$  以下であり、角がないトナーの割合が  $50$  個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が  $26\%$  以下であるトナー粒子からなり、移送性指数が  $2.0 \sim 10.0$  であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、体積平均粒径が  $3 \sim 9 \mu\text{m}$  であり、形状係数の算術平均値が  $1.1 \sim 1.5$  であり、形状係数の変動係数が  $16\%$  以下であり、角がないトナーの割合が  $50$  個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が  $26\%$  以下であるトナー粒子からなり、移送性指数が  $2.0 \sim 10.0$  であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、

その体積平均粒径が  $3 \sim 9 \mu\text{m}$  であり、形状係数の算術平均値が  $1.1 \sim 1.5$  であり、形状係数の変動係数が  $16\%$  以下であり、角がないトナーの割合が  $50$  個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が  $26\%$  以下であるトナー粒子か

らなると共に、移送性指数が2.0～10.0であり、

トナー担持体として、導電性基体の表面に弾性層と中間層と表面層とが設けられてなり、弾性層の体積抵抗値 $\sigma_1$ と、中間層の体積抵抗値 $\sigma_2$ と、表面層の体積抵抗値 $\sigma_3$ とが $\sigma_2 \leq \sigma_1 \leq \sigma_3$ の関係を満たし、表面の算術平均粗さR<sub>a</sub>が0.8～2.5 $\mu\text{m}$ のものをを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像し、これにより形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程を複数回繰り返すことによって、当該中間転写体上にイエロートナー、マゼンタトナーおよびシヤントナーの少なくとも一種のトナーよりなるカラートナーと、黒色トナーとからなるカラートナー像を形成し、このカラートナー像を画像支持体上に転写して定着する工程を含む画像形成方法において、

前記カラートナー像を構成するトナーが、体積平均粒径が3～9 $\mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が1.1～1.5であり、形状係数の変動係数が16%以下であり、角がないトナーの割合が50個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が26%以下であるトナー粒子からなり、

カラートナーの移送性指数(C<sub>c</sub>)が5.0～10.0であり、黒色トナーの移送性指数(B<sub>c</sub>)が2.0～6.0であり、かつ、C<sub>c</sub>>B<sub>c</sub>の関係を満足することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 複数の静電潜像担持体の各々において、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって、その表面に形成された出を非磁性一成分現像方式によって現像し、形成トナー像を中間転写体上に一次転写することによって形成された、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシヤントナーの少なくとも一種よりなるカラートナーと、黒色トナーとからなるカラートナー像を画像形成支持体に二次転写して定着する工程を含む画像形成方法において、

前記カラートナー像を構成するトナーが、体積平均粒径が3～9 $\mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が1.1～1.5であり、形状係数の変動係数が16%以

下であり、角がないトナーの割合が50個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が26%以下であるトナー粒子からなり、

カラートナーの移送性指数( $C_c$ )が5.0~10.0であり、黒色トナーの移送性指数( $B_c$ )が2.0~6.0であり、かつ、 $C_c > B_c$ の関係を満足することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トナーおよび画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式によりカラー画像を形成する方式は、印字速度が速く、かつ簡便であることから、オフィスにおける使用から軽印刷における使用に至るまで広いエリアにおいて利用されている。

【0003】

このような電子写真方式による画像形成方法としては、トナーのみからなる一成分現像剤を利用した一成分現像方式が、複雑な構成の装置を必要としないことから、特に好ましく用いられている。

【0004】

一成分現像方式を利用したカラー画像の形成としては、非磁性一成分現像方式による現像方式が好適に利用され、この非磁性一成分現像方式においては、有機感光体などにより構成される静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって顕像化することにより現像するものが利用されている。

【0005】

そして、非磁性一成分現像方式では、トナーに対して、トナーと、トナー層規制部材および／またはトナー担持体との間の接触により摩擦帯電付与が行われるため、摩擦帯電性に優れたトナーあるいは帯電付与性に優れたトナー担持体を用

いることが必要となる。また、トナー担持体に対して現像により消費されたトナーを補充すると共に、当該トナー担持体上に残留した未現像のトナーを適宜入れ替える必要がある。

#### 【0006】

このような要請に対応すべく、トナー担持体に対して適宜の帯電付与性を付与するために、当該トナー担持体の構成材に帯電付与材料を添加する方法（例えば、特許文献1参照。）、または、トナー担持体の構成材に特定の帯電付与材料を添加し、更に、トナーの外部添加剤に大粒径の外部添加剤を添加する方法（例えば、特許文献2参照。）などが考案されている。

#### 【0007】

しかしながら、以上ような方法によっては、使用初期におけるトナーに対する帯電性付与特性は、トナー担持体の構成を改善することにより向上されることができ、長期にわたる使用により摩耗などによりトナー担持体の表面の特性が変化し、これにより、トナーに対する帯電性付与特性の変化が大きくなってしまいう、という問題がある。

#### 【0008】

また、トナー担持体の構成材に強い作用を有する帯電付与材料を添加した場合には、トナーがこの帯電付与材料に基づく荷電点に強く付着することにより、融着、フィルミングが発生してトナーの搬送不良の要因または帯電不良の要因となり、これによりトナー担持体が劣化し、結局、長期にわたり安定した帯電付与特性を維持することができない、という問題がある。

更に、トナー担持体が劣化することにより、トナーの補給性を安定的に達成ことができず、長期にわたる使用においては、当該トナー担持体において、トナーを適宜の態様で補給、または／および入れ替えすることができず、得られる画像に現像ゴーストが発生してしまう、という問題がある。

#### 【0009】

一方、トナーとしては、適宜の外部添加剤をトナー粒子に添加することにより、上記種々の問題を解決する方法が提案されている（例えば、特許文献3乃至特許文献5参照。）。



しかしながら、トナー粒子に対して外部添加剤を単に添加したのみでは、長期にわたるストレスによる影響を排除することができず、摩擦帯電性に係る問題、または現像ゴーストの発生に係る問題などを、好適に解決することができない。また、単に多量の外部添加剤をトナーに対して添加して、これにより、当該トナーにおける流動性を向上させた場合においては、外部添加剤が静電潜像担持体に対して付着し、トナー担持体上で融着、フィルミングを発生させたり、キズの形成を誘発してしまう場合がある、という問題がある。

#### 【0 0 1 0】

また、トナーにおける高い流動性を維持させるため、トナーとして、その形状が球形化された、いわゆる懸濁重合法トナーを用いてトナー担持体に対する汚染などの改善を達成することが提案されているが（例えば、特許文献 6 乃至特許文献 9 参照。）、単にその形状を制御することによって球形化し、流動性を向上させただけの場合には、トナーに高い流動性を得ることはできるが、当該トナーに対して適切な摩擦帯電を付与することができず、例えば供給ローラなどからトナーを安定的にトナー担持体に供給することが困難となる。また、トナー担持体上に形成されたトナー薄層を均一に帯電させることが難しく、例えば低温／低湿環境下ではトナー担持体に供給されるトナー量が増えて規制しきれなくなってしまうなど、低温／低湿環境下および高温／高湿環境下において、あるいは長期わたって使用された後などの使用初期との状態の違いによって、トナー量を安定的に制御することが困難となる。

従って、現像領域を通過した後にトナー担持体上に残留したトナーを、当該トナー担持体から回収したり、新たなトナーを適宜補充することができず、トナー担持体上のトナーの帯電量が不均一となり、現像ゴースト現象が発生してしまう、という問題がある。

#### 【0 0 1 1】

また、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの少なくとも一種よりなるカラートナーと、黒色トナーとよりなるカラー画像の形成においては、通常、画素率が高いためにカラートナーが多量に消費される。このため、トナーの補給性を向上すべく流動性を高くした場合には、文字部におけるトナーの飛び

散りが発生しやすくなり、その結果、文字の再現性、更には世代コピーの品質劣化を引き起こしてしまい、長期にわたって現像を行った場合には、特に問題が発生しやすい。

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】

特開平 7 - 2 8 1 4 7 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 1 2 7 7 8 3 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 0 - 2 0 5 4 6 号公報

【特許文献 4】

特開平 9 - 8 0 9 1 1 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 0 - 1 9 4 1 6 1 号公報

【特許文献 6】

国際公開第 0 0 / 1 3 0 6 3 号パンフレット

【特許文献 7】

特開平 8 - 3 0 5 0 7 4 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 0 - 3 3 3 3 5 6 号公報

【特許文献 9】

特開平 5 - 2 8 9 4 0 5 号公報

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることのできるトナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、非磁性一成分現像方式により、安定して高い画質の画像を得ることのできる画像形成方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 4 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のトナーは、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法に用いられるトナーにおいて、

その体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が $1.1 \sim 1.5$ であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、角がないトナーの割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が $26\%$ 以下であるトナー粒子からなり、移送性指数が $2.0 \sim 10.0$ であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の画像形成方法は、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が $1.1 \sim 1.5$ であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、角がないトナーの割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が $26\%$ 以下であるトナー粒子からなり、移送性指数が $2.0 \sim 10.0$ であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の画像形成方法は、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法において、

前記トナーが、樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中において塩析／融着させる工程を経ることによって得られ、

その体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が $1.1 \sim 1.5$ であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、角がないトナーの割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が $26\%$ 以下であるトナー粒子か

らなると共に、移送性指数が2.0～10.0であり、

トナー担持体として、導電性基体の表面に弾性層と中間層と表面層とが設けられてなり、弾性層の体積抵抗値 $\sigma_1$ と、中間層の体積抵抗値 $\sigma_2$ と、表面層の体積抵抗値 $\sigma_3$ とが $\sigma_2 \leq \sigma_1 \leq \sigma_3$ の関係を満たし、表面の算術平均粗さRaが0.8～2.5 $\mu\text{m}$ のものをを用いることを特徴とする。

#### 【0017】

本発明の画像形成方法は、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像し、これにより形成されたトナー像を中間転写体に転写する工程を複数回繰り返すことによって、当該中間転写体上にイエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの少なくとも一種のトナーよりなるカラートナーと、黒色トナーとからなるカラートナー像を形成し、このカラートナー像を画像支持体上に転写して定着する工程を含む画像形成方法において、

前記カラートナー像を構成するトナーが、体積平均粒径が3～9 $\mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が1.1～1.5であり、形状係数の変動係数が16%以下であり、角がないトナーの割合が50個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が26%以下であるトナー粒子からなり、

カラートナーの移送性指数(Cc)が5.0～10.0であり、黒色トナーの移送性指数(Bc)が2.0～6.0であり、かつ、Cc>Bcの関係を満足することを特徴とする。

#### 【0018】

本発明の画像形成方法は、複数の静電潜像担持体の各々において、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって、その表面に形成された出を非磁性一成分現像方式によって現像し、形成トナー像を中間転写体上に一次転写することによって形成された、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの少なくとも一種よりなるカラートナーと、黒色トナーとからなるカラートナー像を画像形成支持体に二次転写して定着する工程を含む画像形成方法において

前記カラートナー像を構成するトナーが、体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が $1.1 \sim 1.5$ であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、角がないトナーの割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が $26\%$ 以下であるトナー粒子からなり、

カラートナーの移送性指数 ( $C_c$ ) が $5.0 \sim 10.0$ であり、黒色トナーの移送性指数 ( $B_c$ ) が $2.0 \sim 6.0$ であり、かつ、 $C_c > B_c$  の関係を満足することを特徴とする。

#### 【0019】

##### 【作用】

本発明のトナーは、トナーが特定の形状特性を有すると共に、その移送性指数が特定の範囲に制御されたものであるため、非磁性一成分現像方式においても、トナー担持体上に、高い均一性をもって摩擦帯電されるトナー薄層を形成することができ、しかも、当該トナー担持体に対する優れた補充性および入れ替え性を有するものである。

従って、本発明のトナーは、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることができる。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のトナーは、体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が $1.1 \sim 1.5$ であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、角がないトナーの割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が $26\%$ 以下であるトナー粒子からなり、移送性指数が $2.0 \sim 10.0$ であるという特性を有するものである。

#### 【0021】

ここに、「移送性指数」とは、例えば図1に示すパーツフィーダーにより測定されることによって得られる一定の振動を与えた状態におけるトナー粒子の移動性を指数化したものであり、トナーの移送されやすさ、すなわち、トナーの動き

やすさを示すものである。

この移送性指数は、一般にいう、トナー粒子の静止時における、例えば静かさ密度、安息角などによって評価される流動性とは異なるものである。

#### 【0 0 2 2】

具体的には、パーツフィーダー 1 は、図 1 に示すように、特定の振動を発生させるための駆動源 3 および、この駆動源 3 の上方において支持された円筒状のボール 4 により構成されており、ボール 4 には、その内周壁面に沿って、その底面と上端縁とを連絡する螺旋状の坂路 5 が形成されている。

ここで、坂路 5 は、その上端部 5 A が、ボール 4 の上端縁と同じ高さ位置において当該ボール 4 の側壁から径方向外方に突出した態様で配設されている。

図 1 において、6 はボール 4 の中心軸、7 は坂路 5 の上端部 5 A の下方に設けられた受け皿、2 は受け皿 7 に接続された計量手段である。

#### 【0 0 2 3】

このパーツフィーダー 1 においては、駆動源 3 により供給される回転動力をボール 4 に伝達することによりボール 4 を全体的に振動させる振動運動に変換し、上下運動の戻り位置を角度をもたせて配設されたバネの作用により変更させることにより、ボール 4 内に位置されたトナーが坂路 5 に沿って上方に移送され、当該坂路 5 の上端部 5 A より受け皿 7 に落下する。

#### 【0 0 2 4】

而して、本発明におけるトナーの移送性指数の測定は、ボール 4 の内部の中心軸 6 の周辺にトナー 1 g を投入すると共に、駆動源 3 を周波数 1 2 0 r p s、電圧 8 0 V の条件で駆動させて、当該トナーを坂路 5 に沿って上方に移送させ受け皿 7 に到達させ、計量手段 2 によって計量された当該受け皿 7 に到達したトナーの量が 3 0 0 m g および 7 5 0 m g となった時の、前記駆動源 3 の駆動を開始した時からの時間を測定し、下記一般式 (1) を利用して算出することができる。

#### 【0 0 2 5】

##### 【数 1】

一般式(1)

$$\text{移送性指数} = \frac{(750-300)\text{mg}}{(T750-T300)\text{sec}}$$

**【0026】**

上記一般式(1)において、T300は、受け皿7に300mgのトナーを移送するために要した時間を示し、T750は、受け皿7に750mgのトナーを移送するために要した時間を示す。

**【0027】**

このようにして得られるトナーにおける移送性指数は、2.0～10.0であり、好ましくは2.0～9.0、更に好ましくは2.0～8.0である。

**【0028】**

移送性指数が2.0未満である場合には、トナー自体として流動性が高すぎるため、短時間でトナーが現像領域に移送されてしまう、すなわち、現像規制部での現像剤の取り込み量が多くなることから、帯電付与が十分とならず、弱帯電性のトナーが存在することとなり、転写時のチリやカブリが発生する問題がおこり、先鋭性に優れた画像を形成することができなくなる。

一方、移送性指数が10.0を超える場合には、トナーが現像領域に搬送されるまでの時間が長いため確実に帯電されるが、搬送性が低いため、トナーの追従不良が生じ画像濃度ムラが生じる。また連続複写時、トナー層規制部材等に固着が発生し、黒ベタ画像に白スジノイズが発生する。さらには画像濃度の低下が起る問題が発生する。

**【0029】**

また、トナーとして、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの少なくとも一種よりなるカラートナーと、黒色トナーとを併用する場合においては、カラートナーに係る移送性指数(Cc)と、黒色トナーに係る移送性指数(Bc)とは、Cc>Bcの関係を満足すると共に、黒色トナーに係る移送性指数(Bc)は、2.0～6.0、一方、カラートナーに係る移送性指数(Cc)は、5.0～10.0とされる。

なお、カラートナーを構成するすべてのトナー、例えばカラートナーとして、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの合計三種のトナーを用いる場合には、これらのトナーのすべてが特定の移送性指数(Cc)を有するものであることが必要とされる。

**【0030】**

ここに、黒色トナーに係る移送性指数（Bc）は、好ましくは2.0～5.0とされ、カラートナーに係る移送性指数（Cc）は、好ましくは6.0～9.0とされる。

その理由は、カラートナーよりなる画像においては画素率が高く、色を重ねて、画像形成するために、移送性指数が低い場合にはトナーが定着時に飛散することに起因して適正な画質が得られず、また中抜けも発生しやすい。また、黒色トナーは主に文字部などの比較的小面積で単色の画像の形成に用いられることが多く、移送性指数が過度に高い場合は規制部での劣化が進み固着による画像劣化が発生してしまう。

**【0031】**

本発明のトナーにおいては、形状係数の算術平均値が1.1～1.5であり、形状係数の変動係数が16%以下であり、角がないトナーの割合が50個数%以上である構成とされ、これにより、当該トナーに係る移送性指数を特定の範囲内に制御することが容易である。

この理由としては、明確ではないが、トナーを構成するトナー粒子を一定の不定形の形状とすることで、移送性を極端に高くすることがなく、供給性も維持することができるためである。

**【0032】**

また、トナーにおける個数粒度分布の変動係数が26%以下である構成とすることにより、トナーの粒径分布をシャープなものとすることができ、これにより、当該トナーの移送性指数を特定の範囲内となるよう制御することができる。

ここで、トナーの粒子径の分布が広い場合には、トナー内部で移送性の異なるトナー粒子が多量に存在することとなり、結果として移送性指数をある一定領域に制御することができない。

**【0033】**

本発明のトナーにおける「形状係数」は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

**【0034】**



## 【数2】

形状係数 =  $\left( \left( \text{最大径} / 2 \right)^2 \times \pi \right) / \text{投影面積}$

## 【0035】

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

本発明では、形状係数の算術平均値は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して形状係数を上記算出式にて測定し、その算術平均値を示す。

## 【0036】

本発明のトナーにおける「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

## 【0037】

## 【数3】

形状係数の変動係数 =  $(S_1 / K) \times 100$  (%)

## 【0038】

〔式中、 $S_1$  は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、 $K$  は形状係数の平均値を示す。〕

## 【0039】

このトナーにおける形状係数の変動係数および前述の形状係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するためには、塩析／融着工程および熟成処理において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

## 【0040】

「モニタリングする」とは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実

施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 0 0 0 (東亜医用電子社製) を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

#### 【0041】

本発明のトナーにおいて、「角がないトナー粒子」とは、突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図 2 (a) に示すように、トナー粒子 T の長径を L とするときに、半径 ( $L/10$ ) の円 C で、トナー粒子 T の周囲線に対し 1 点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円 C がトナー T の外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が 1 箇所以下である場合をいう。

また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。

なお、図 2 (b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

この角がないトナー粒子の割合は、70 個数%以上であることが好ましい。

#### 【0042】

本発明において、角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して 15,000 倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を 1000 個のトナー粒子について行った。

#### 【0043】

<トナーの個数粒度分布の変動係数>

本発明において用いられるトナーの個数粒度分布およびその変動係数はコールターカウンター T A - I I あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製

）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては $100\mu\text{m}$ のものをを用いて、 $2\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積径、個数径を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布における累積50%の径、すなわち $D_n 50$ を表すものである。トナーの「個数粒度分布における個数変動係数」は下記式から算出される。

【0044】

【数4】

個数変動係数 =  $(S_1 / D_n) \times 100(\%)$

【0045】

〔式中、 $S_1$  は個数粒度分布における標準偏差を示し、 $D_n$  は個数平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を示す。〕

【0046】

本発明のトナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0047】

本発明のトナーにおいて、移送性指数を特定の範囲となるようにするためには少なくとも樹脂と着色剤とからなる着色粒子に、小粒径の外部添加剤（以下、「小粒径外添剤」ともいう。）および大粒径の外部添加剤（以下、「大粒径外添剤」ともいう。）が添加された構成とされることが好ましく、これらの外部添加剤は、小粒径外添剤、次いで大粒径外添剤の順に添加されて混合される多段混合の手法によって混合されることが好ましい。

【0048】

このような外添剤が添加されていることにより、前記小粒径外添剤によるトナ

一粒子自体における流動性が向上する作用、および、大粒径外添剤によるトナー粒子間における付着性が低下する、いわゆるスペーサ効果の両方が確実に得られるため、当該トナーにおける一定の流動性が維持されると共に、トナー粒子間の凝集性が維持され、当該トナーにおける移送性指数を一定の範囲内に制御することができる。

#### 【0 0 4 9】

また、本発明のトナーにおいては、外部添加剤がトナー粒子の表面に均一に付着された構成とすることが好ましいが、粒径の異なる複数の粒子（以下、「複数径の粒子」ともいう。）を外部添加剤として併用した場合には、既述のように、それぞれの外添剤を２段以上の複数混合により混合することにより、当該外部添加剤がトナー粒子の表面に均一に付着させることができる。

#### 【0 0 5 0】

すなわち、複数径の粒子よりなる外部添加剤をトナーに添加する場合には、これらの複数径の粒子を構成する粒子における流動性が異なるために、外部添加剤に加わるストレスが異なり、結局、一定の条件で当該複数径の粒子よりなる外部添加剤を添加した場合においては、トナー粒子の表面に当該外部添加剤を均一に付着させることができない。従って、小粒径外添剤を添加混合した後に大粒径外添剤を添加混合する多段混合の手法を用いることが好ましい。

#### 【0 0 5 1】

具体的には、小粒径外添剤は、当該小粒径外添剤を構成する粒子間における凝集性が高いことからその凝集をある程度ほぐす必要があり、一方、大粒径外添剤を小粒径外添剤と同時に添加混合した場合には、大粒径外添剤の表面に小粒径外添剤が付着するという現象が発生して大粒径外添剤が有する機能を低下させてしまうことから、先ず、小粒径外添剤を添加混合することによってその凝集をほぐして流動性を大きくした後、この系に小粒径外添剤に比してその凝集性が小さい大粒径外添剤を添加混合することによって、小粒系外添剤および大粒系外添剤よりなる外部添加剤を均一に着色粒子表面に付着させることができると考えられる。

#### 【0 0 5 2】

小粒径外添剤の添加量は、着色粒子に対して 0.1～5.0 質量%であることが好ましい。

大粒径外添剤の添加量は、着色粒子に対して 0.1～5.0 質量%であることが好ましい。

また、外部添加剤として、小粒径外添剤と大粒径外添剤とを併用する場合には、これらの添加量の比は、大粒径外添剤 1 質量部に対して小粒径外添剤の添加量が 0.3～1.5 質量部であることが好ましい。

#### 【0053】

外部添加剤によるトナー粒子における表面被覆率は、40%～100%とされ、好ましくは 50～100%とされる。

表面被覆率が 40%未満である場合には、得られるトナーにおいて外部添加剤による効果が十分に発揮されず、一方、表面被覆率が 100%を超える場合には、外部添加剤の遊離が発生し、静電潜像担持体に傷が発生してしまうおそれがある。

なお、表面被覆率が 100%を超える状態とは、着色粒子の周囲長全域にわたって外部添加剤が付着した状態であり、かつ外部添加剤が多層に存在している状態を示す。

#### 【0054】

この表面被覆率は、着色粒子表面に付着している外部添加剤の存在状態を評価するものであって、外部添加剤を添加してなるトナー粒子をエポキシ樹脂によって包埋した試料を 0.2  $\mu$ m の厚みにスライスし、得られた切片を透過型電子顕微鏡により観察することによって外部添加剤が付着している部分の着色粒子の周囲長を測定し、この測定値と着色粒子の全周囲長との比率を算出することによって得られる値である。

#### 【0055】

小粒径外添剤とは、その数平均一次粒子径が 30 nm 以下のものであり、好ましくは 5～25 nm のものである。更に、小粒径外添剤に加えて、好ましくは数平均一次粒子径 15～70 nm、より好ましくは 20～50 nm であって、当該小粒径外添剤よりも大きい外部添加剤を用いることが好ましい。

この小粒径外添剤は、無機微粒子からなるものであることが好ましく、また、その表面が疎水化処理されてなるものであることが好ましい。

ここに、数平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって2000倍に拡大し、100個の粒子を観察し、画像解析によって測定されたものを示す。

#### 【0056】

小粒径外添剤に係る無機微粒子を構成する材料としては、各種無機酸化物、窒化物、ホウ化物などを好適に用いることができる。

無機微粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素などが挙げられる。

#### 【0057】

無機微粒子の疎水化処理は、各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤やシリコーンオイル、また、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩などを処理剤として用いることが好ましい。

#### 【0058】

チタンカップリング剤としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネートなどが挙げられる。

#### 【0059】

シランカップリング剤としては、例えば $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシ

ラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*o*-メチルフェニルトリメトキシシラン、*p*-メチルフェニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0060】

脂肪酸としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸が挙げられ、また、脂肪酸の金属塩としては、上記の脂肪酸と、亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩が挙げられる。

#### 【0061】

シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、アミノ変性シリコンオイルなどが挙げられる。

#### 【0062】

これらの処理剤を構成する化合物は、必要に応じて1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

また、処理剤の添加量は、無機微粒子に対して1～10質量%であることが好ましく、更に好ましくは3～7質量%である。

#### 【0063】

これらの無機微粒子のうち、小粒径外添剤としては、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニアが好ましい。

#### 【0064】

大粒径外添剤とは、その数平均一次粒子径が100nm以上のものであり、好ましくは100～2000nm、更に好ましくは150～1000nmのものである。

この大粒径外添剤は、無機微粒子、有機微粒子、複合微粒子のいずれからなるものであってもよく、その表面が疎水化处理されてなるものであることが好ましい。

ここに、数平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって2000倍に拡大し、100個の粒子を観察し、画像解析によって測定されたものを示す。

#### 【0065】

大粒径外添剤に係る無機微粒子を構成する材料としては、小粒径外添剤を構成する材料として列記したものを好適に用いることができる。

これらの無機微粒子のうち、大粒径外添剤としては、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウムが好ましい。

#### 【0066】

大粒径外添剤に係る有機微粒子としては、スチレン樹脂粒子、スチレンアクリル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

有機微粒子を構成する樹脂粒子としては、その組成が限定されるものではないが、乳化重合法や懸濁重合法などの製造方法によって容易に製造することが可能であるからであることから、ビニル系の有機微粒子が好ましい。

#### 【0067】

これらの有機微粒子のうち、大粒径外添剤としては、アクリル樹脂粒子、スチレンアクリル樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子が好ましい。

#### 【0068】

有機微粒子を構成する樹脂粒子は、乳化重合法や懸濁重合法などの重合法によって製造することができる。

乳化重合法とは、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウムなどの界面活性剤を含有する水中に上記単量体を添加し乳化させた後に重合する方法である。

#### 【0069】

また、有機微粒子を構成する樹脂粒子は、例えばアクリル酸アミドのスルホン酸塩やマレイン酸誘導体の塩類などの反応性乳化剤を使用した手法、親水性単量体、例えば酢酸ビニルやアクリル酸メチル等の過硫酸塩系開始剤によって重合



する方法、水溶性単量体を共重合する方法、水溶性樹脂やオリゴマーを使用する方法、分解型乳化剤を使用する方法、架橋型乳化剤を使用する方法などのいわゆる無乳化重合法によっても好適に製造することができる。特に、この無乳化重合法は残存乳化剤の影響がないことから有機微粒子を単体で使用する場合に好適である。

#### 【0070】

有機微粒子を構成する樹脂粒子を重合法によって合成するために必要な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体などのビニル系単量体を挙げることができる。

これらビニル系単量体は、必要に応じて1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

#### 【0071】

有機微粒子を構成する樹脂粒子を重合法によって合成するために必要な重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系の重合開始剤が挙げられる。

これらの重合開始剤の添加量は、単量体に対して 0. 1 ～ 2 質量%であることが好ましい。

#### 【 0 0 7 2 】

重合開始剤が過小である場合には、重合反応が十分に行われず、得られる反応生成物に単量体が残留するおそれがある。一方、重合開始剤が過大である場合には、得られる反応生成物に重合開始剤の分解物が残留し、その結果、トナーに好適な帯電性が得られず、更に重合反応の反応速度が大きくなって得られる反応生成物の分子量が小さくなるおそれがある。

また、乳化重合法等では重合開始剤として過硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウムなどを使用することができる。

#### 【 0 0 7 3 】

「複合微粒子」とは、核となる樹脂微粒子（以下、「核樹脂微粒子」ともいう。）の表面に無機微粒子を固着してなるものである。

この複合微粒子は、例えば核有機微粒子に対して無機微粒子を添加混合し、静電的に樹脂微粒子表面に無機微粒子を付着させてなるオーダードミクスチャーを形成した後、このオーダードミクスチャー機械的エネルギーを付与して核樹脂微粒子の表面に無機微粒子を固着する手法によって製造することができる。

#### 【 0 0 7 4 】

ここで、「固着」とは、固着率（特開平 4 - 2 9 1 3 5 2 号公報参照）が 2 5 %以上の状態を示す。

「固着率」とは、無機微粒子の固着の状態を示すもので、核樹脂微粒子に対する無機微粒子の埋め込み状態を規定したものである。この固着率は具体的には下記式により算出されるものである。

#### 【 0 0 7 5 】

【数 5】

$$\text{固着率} = \left( 1 - \frac{S_h}{(1-x) \times S_a + x \times S_b} \right) \times 100$$

【0076】

〔式中、 $S_a$ は核樹脂微粒子の比表面積、 $S_b$ は無機微粒子の比表面積、 $S_h$ は核樹脂微粒子の表面に無機微粒子を固着した後の複合微粒子の比表面積、 $x$ は無機微粒子の核樹脂微粒子に対する添加率を示す。〕

【0077】

着色粒子に外部添加剤を添加する方法としては、着色粒子が仕込まれた系に外部添加剤を添加して攪拌混合する手法が用いられる。

着色粒子および外部添加剤の攪拌混合には、機械的な回転処理装置を使用することが好ましく、具体的にはヘンシェルミキサーのような回転方式の混合機が好適に用いられる。

【0078】

このような装置による添加処理は、当該装置に備えられている攪拌羽根の先端部の速度（周速）が30～80m/sec、好ましくは35～60m/secとなる攪拌速度で行われることが好ましい。この理由は、回転速度が過大である場合には、この攪拌混合処理により外部添加剤の着色粒子への埋没が促進され、その結果、得られるトナーの付着応力が大きくなってしまうためである。

【0079】

また、添加処理においては、装置内での処理エネルギーの制御が重要であり、その制御は、装置内において処理対象物（トナーの構成要素）トナーが占有する程度（充填量）を調製することによって行うことができる。

具体的には、例えば混合機としてヘンシェルミキサーを用いる場合には、その容量に対して未処理の処理対象物の占有する割合を示す体積容量比を30～80%、更に40～70%とすることが好ましい。

ここに、「体積容量比」は、未処理の処理対象物の静かさ密度より算出された体積を装置容積で割ったものを百分率で示したものである。

## 【0080】

更に、外部添加剤として小粒径外添剤および大粒径外添剤を、多段混合の手法によって添加する場合には、第1段目の攪拌混合処理を、攪拌速度  $30 \sim 80 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間  $30 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分間}$  の条件で行い、また、第2段目以降の攪拌混合処理を、攪拌速度  $30 \sim 80 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間  $10 \sim 60 \text{ 分間}$  の条件で行うことが好ましい。

## 【0081】

本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で  $3 \sim 9 \mu\text{m}$ 、更に  $4.5 \sim 8.5 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

トナーの体積平均粒径の測定は、「コールターカウンター T A - I I」、「コールターマルチサイザー」（いずれもコールター社製）、レーザ回折式粒径測定装置「S L A D 1 1 0 0」（島津製作所社製）などを用いて測定することができる。

本発明においては、「コールターカウンター T A - I I」を用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続し測定、算出したものである。

## 【0082】

本発明のトナーは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布で  $100,000 \sim 1,000,000$  の領域と、 $1,000 \sim 50,000$  の領域とにピークまたはショルダーを有するものであること、特に  $100,000 \sim 1,000,000$  の領域と、 $25,000 \sim 150,000$  の領域と、 $1,000 \sim 50,000$  の領域とにピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

## 【0083】

ここに、GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料  $0.5 \sim 5.0 \text{ mg}$ （具体的には  $1 \text{ mg}$ ）に対してテトラヒドロフラン（THF）を  $1 \text{ ml}$  加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ  $0.45 \sim 0.50 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。

GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100 $\mu$ l注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせ使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げるができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

#### 【0084】

本発明に係るトナーは、樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着する工程を経ることによって製造されてなるものであることが好ましく、例えば重合性単量体を懸濁重合法により重合して樹脂粒子を調製し、あるいは、必要な添加剤の乳化液を加えた液中（水系媒体中）にて単量体を乳化重合、あるいは後述するミニエマルジョン法に係る重合を行って微粒の樹脂粒子を調製し、必要に応じて荷電制御性樹脂粒子を添加した後、有機溶媒、塩類などの凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造されるものである。

#### 【0085】

この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げるができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態

で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

#### 【0086】

樹脂粒子としては、100,000～1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000～50,000未満の領域にピークもしくはショルダーを有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂よりなるものが好ましく、更に好ましくは、15,000～100,000の部分にピークまたはショルダーを有する中間分子量体の樹脂を含有する樹脂よりなるものであることが好ましい。

また、樹脂粒子の軟化点は、90～140℃であることが好ましい。

#### 【0087】

樹脂粒子は、重合性単量体を、水系媒体中において、例えば乳化重合法等の造粒重合法などによって重合処理することによって調製することができ、この樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体（架橋剤）を使用することができる。また、以下の酸性極性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性極性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

#### 【0088】

(1) ラジカル重合性単量体：

ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく、従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

具体的には、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

#### 【0089】

芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニル

スチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

#### 【0090】

(メタ) アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

#### 【0091】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

#### 【0092】

##### (2) 架橋性単量体:

架橋性単量体としては、最終的に得られるトナーの特性を改良するために、ラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙

げられる。

#### 【0093】

(3) 酸性極性基を有するラジカル重合性単量体:

酸性極性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボキシル基 ( $-COOH$ ) を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物、スルホン酸基 ( $-SO_3H$ ) を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

#### 【0094】

カルボキシル基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのナトリウム (Na)、亜鉛 (Zn) 等の金属塩類などが挙げられる。

#### 【0095】

スルホン酸基を有する  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、例えばスルホン化スチレン、およびそのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、およびこれらのナトリウム塩等が挙げられる。

#### 【0096】

(4) 塩基性極性基を有するラジカル重合性単量体:

塩基性極性基を有するラジカル重合性単量体としては、(a) アミン基あるいは四級アンモニウム基を有する炭素原子数 1~12、好ましくは 2~8、特に好ましくは 2 の脂肪族アルコールの (メタ) アクリル酸エステル、(b) (メタ) アクリル酸アミドあるいは、随意 N 上で炭素原子数 1~18 のアルキル基でモノまたはジアルキル置換された (メタ) アクリル酸アミド、(c) N を環員として有する複素環基で置換されたビニール化合物、(d) N, N-ジアリルアルキルアミンあるいはその四級アンモニウム塩を例示することができ、これらの中で (a) のアミン基あるいは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの (メタ) アクリル酸エステルが塩基性極性基を有するモノマーが好ましい。

#### 【0097】

(a) アミン基あるいは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、



ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4個の化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。

#### 【0098】

(b) (メタ) アクリル酸アミドあるいはN上で随意モノまたはジアルキル置換された(メタ) アクリル酸アミドとしては、例えばアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミドなどが挙げられる。

#### 【0099】

(c) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、例えばビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリドなどが挙げられる。

(d) N, N-ジアリル-アルキルアミンとしては、例えばN, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

#### 【0100】

樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。

連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有するメルカプト化合物が用いられ、特に、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナー得られ、保存性、定着強度および耐オフセット性に優れることから分子鎖が短いメルカプト化合物が好ましく用いられる。

具体的に、連鎖移動剤として好ましいものとしては、例えばチオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸オクチル、メルカプトプロピオン酸n-オクチルエステル、オクチルメルカプタンが挙げられる。

#### 【0101】

本発明において、ラジカル重合開始剤としては、水溶性であれば適宜のものを使用することが可能である。例えば、過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス 4-シアノ吉草酸およびその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

#### 【0102】

更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇するので重合温度の低下を図ることができ、更に重合時間の短縮が期待できる。

#### 【0103】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればいずれの温度を選択してもよいが、例えば 50℃～90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる場合には、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

#### 【0104】

前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。ここに使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものの例として挙げることができる。

#### 【0105】

イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナ

トリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等)が挙げられる。

#### 【0106】

また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

#### 【0107】

本発明に係るトナーは、必要に応じて定着性改良剤である離型性能を有する結晶性物質(以下、単に「離型剤」ともいう。)が含有されてなる樹脂粒子(以下、「離型剤を含有する樹脂粒子」ともいう。)よりなるものであってもよい。

#### 【0108】

離型剤としては、特に限定されるものではなく、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロシワックス、エステルワックスなどを用いることができるが、下記一般式(イ)で示されエステル系化合物が好ましく用いられる。

#### 【0109】

##### 【化1】

一般式(イ)



#### 【0110】

[式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、各々、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、 $n$  は 1～4 の整数を示す。]

#### 【0111】

一般式(イ)において、 $R^1$  および  $R^2$  は、各々、置換基を有していてもよい炭化水素基であり、炭化水素基  $R^1$  の炭素数は 1～40 とされ、好ましくは 1～

20、更に好ましくは2～5とされる。また、炭化水素基 $R^2$ の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。

そして、炭化水素基 $R^1$  および炭化水素基 $R^2$  は、各々、同一であっても、異なってもよい。

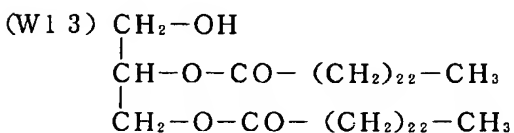
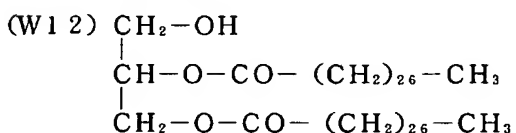
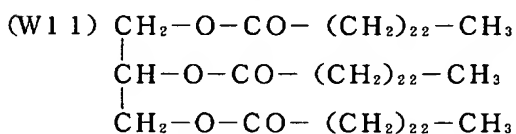
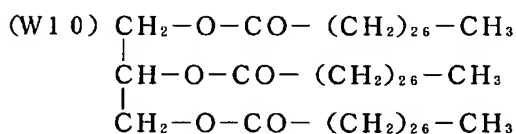
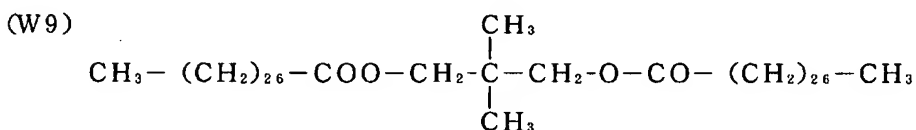
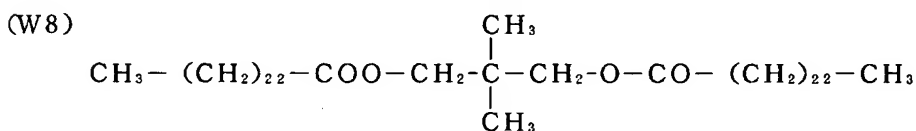
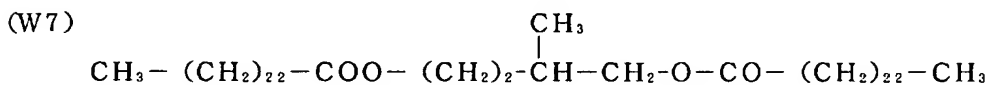
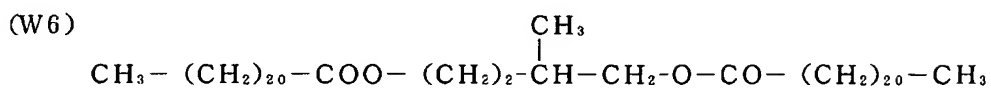
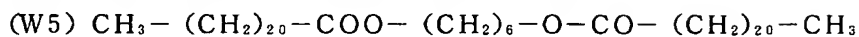
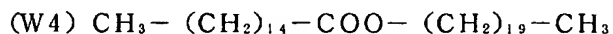
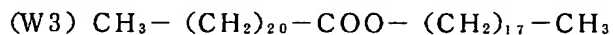
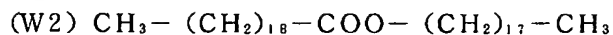
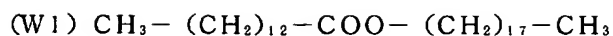
また、一般式(イ)において、 $n$ は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、更に好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。

【0112】

具体例としては、下記式(W1)～(W22)に示す化合物を例示することができる。

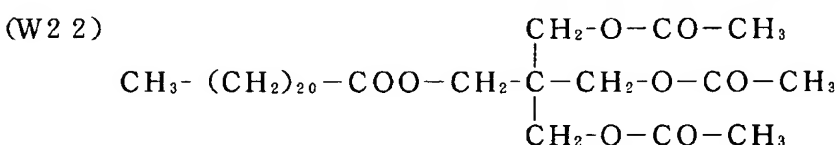
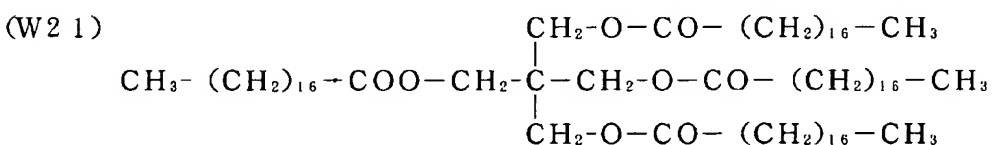
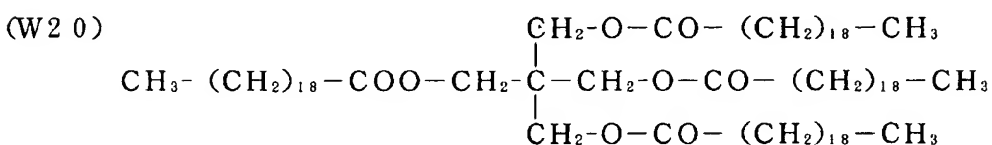
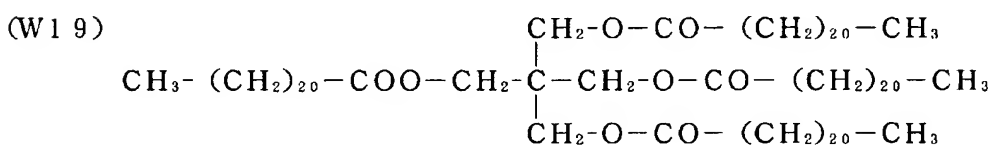
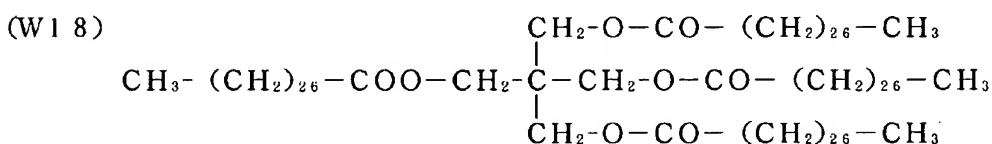
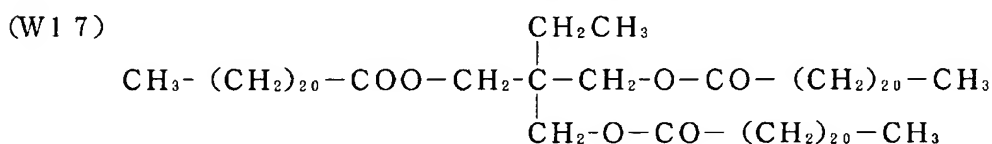
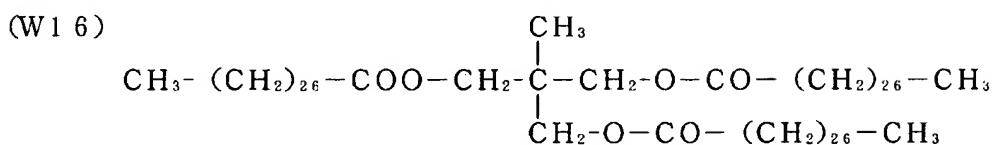
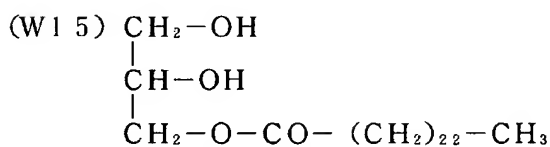
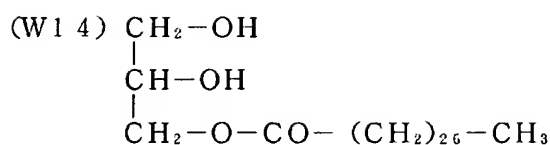
【0113】

## 【化 2】



【0 1 1 4】

## 【化 3】



## 【0115】

離型剤の含有割合は、トナー全体において、通常 1～30 質量%とされ、好ましくは 2～20 質量%、さらに好ましくは 3～15 質量%とされる。

## 【0116】

本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、塩析／融着時に離型剤粒子を添加する手法によって得ることもできるが、少なくとも重合性単量体中に離型剤を溶解させ、この離型剤を含有した重合性単量体を重合せしめる工程を経て形成した複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることによって得られたものであることが好ましい。

#### 【0117】

離型剤を含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を重合性単量体中に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴（10～1,000 nm）を形成して分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。このミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、重合性単量体に溶解させた離型剤の脱離が少なく、形成される樹脂粒子中に十分な量の離型剤を導入することができる。

なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

#### 【0118】

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置である機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。

#### 【0119】

着色剤としては、例えばマグネタイト、フェライト等の磁性粉、無機顔料、有機顔料、染料などを使用することができ、無機顔料、有機顔料および染料としては、従来公知のものをを用いることができる。

また、着色剤としては、表面が改質されたものをを用いることもできる。

#### 【0120】

黒色の無機顔料としては、例えばファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラックが挙げられる。

#### 【0121】

これらの無機顔料は、必要に応じて1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

また、無機顔料の添加量は、重合体（樹脂粒子）に対して2～20質量%、好ましくは3～15質量%とされる。

#### 【0122】

マゼンタまたはレッド用の有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

#### 【0123】

オレンジまたはイエロー用の有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

#### 【0124】



グリーンまたはシアン用の有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

#### 【0125】

また、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド 1、同 49、同 52、同 58、同 63、同 111、同 122、C. I. ソルベントイエロー 19、同 44、同 77、同 79、同 81、同 82、同 93、同 98、同 103、同 104、同 112、同 162、C. I. ソルベントブルー 25、同 36、同 60、同 70、同 93、同 95 等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

#### 【0126】

これらの有機顔料および染料は、必要に応じて 1 種または 2 種以上のものを組み合わせて用いることができる。

また、有機顔料の添加量は、重合体（樹脂粒子）に対して 2～20 質量%、好ましくは 3～15 質量%である。

#### 【0127】

本発明に係るトナーを製造する方法の一例としては、

- (1) 離型剤を重合性単量体中に溶解して単量体溶液を調製する溶解工程、
  - (2) 得られる単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程、
  - (3) 得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、離型剤を含有する樹脂粒子の分散液（ラテックス）を調製する重合工程、
  - (4) 得られる樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程、
  - (5) 得られるトナー粒子を水系媒体中より濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、
  - (6) 洗浄処理されたトナー粒子の乾燥工程
- から構成され、
- (7) 乾燥処理されたトナー粒子に外部添加剤を添加する外部添加剤添加工程

が含まれていてもよい。

#### 【0 1 2 8】

##### (1) 溶解工程；

離型剤を重合性単量体中に溶解する方法としては特に限定されるものではない。

なお、この単量体溶液中に、油溶性重合開始剤および他の油溶性の成分を添加することもできる。

#### 【0 1 2 9】

##### (2) 分散工程；

単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させることが好ましく、これは、ミニエマルジョン法においては必須の態様である。

#### 【0 1 3 0】

##### (3) 重合工程；

重合工程においては、基本的には乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法等の造粒重合法を採用することができるが、好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法を挙げることができる。

#### 【0 1 3 1】

##### (4) 塩析／融着工程；

塩析／融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させる。

また、当該塩析／融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（質量平均一次粒子径が10～1000 nm程度の微粒子）なども融着させることもできる。

#### 【0 1 3 2】

ここに、「塩析／融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失

）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上の温度条件下において粒子（樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

#### 【0 1 3 3】

塩析／融着工程における「水系媒体」とは、主成分（5 0 質量％以上）が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

#### 【0 1 3 4】

塩析／融着工程に使用される樹脂粒子の分散液は、例えば機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機による機械的分散でエネルギーを均一化させ、繰り返し分散する手法によって得ることができる。なお、樹脂粒子に係る質量平均一次粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-8 0 0」（大塚電子社製）を用いて測定される樹脂粒子の粒子径である。

#### 【0 1 3 5】

塩析／融着工程に使用される着色剤粒子の分散液は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。

着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、攪拌室を区画形成するスクリーンと当該攪拌室内において高速回転するロータとにより剪断力を生じて、その剪断力の作用（更に、衝突力・圧力変動・キャビテーション・ポテンシャルコアの作用）により、着色剤を界面活性剤を含有する水系媒体中に微分散させて微粒子を得るもの、具体的には、機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー

、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

#### 【0 1 3 6】

着色剤粒子の質量平均粒子径（分散粒子径）は、3 0 ～ 5 0 0 n m とされ、好ましくは 5 0 ～ 3 0 0 n m とされる。

着色剤微粒子の質量平均粒子径が 3 0 n m 未満の場合には、水系媒体中での着色剤の浮遊が激しくなるために、また、質量平均粒子径が 5 0 0 n m を超えると着色剤粒子が水系媒体中に適度に分散されずに沈降し易くなるために、着色剤をトナー粒子中に導入することが困難となるおそれがある。このような条件下では、着色剤粒子はトナー粒子中に取り込まれることなく水系媒体中で遊離したままとなり好ましくない。なお、着色剤微粒子の質量平均粒子径は、電気泳動光散乱光度計「E L S - 8 0 0」（大塚電子社製）を用いて測定される。

#### 【0 1 3 7】

塩析／融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水系媒体中に、金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することにより、塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

#### 【0 1 3 8】

凝集剤としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属（1 価の金属）よりなる金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類、マンガン、銅等の 2 価の金属よりなる金属塩、鉄、アルミニウム等の 3 価の金属よりなる金属塩などが挙げられるが、1 価の金属よりなる金属塩と比較して、2 価および 3 価の金属よりなる金属塩は臨界凝集濃度（凝析値あるいは凝析点）が小さいことから、2 価あるいは 3 価の金属よりなる金属塩を用いることが好ましい。

これらの金属塩は 1 種または 2 種以上のものを組み合わせて用いることができる。

## 【0 1 3 9】

凝集剤の具体例としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン、塩化アルミニウム、塩化鉄などが挙げられる。

## 【0 1 4 0】

凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の 1. 2 倍以上、更に好ましくは、1. 5 倍以上添加することが好ましい。

なお、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水系媒体中に金属塩を直接加えるか、あるいは水溶液として加えるかは任意に選択されるが、水溶液として加える場合には、当該水系媒体の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が臨界凝集濃度以上となる必要がある。

## 【0 1 4 1】

ここに、「臨界凝集濃度」とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。

この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17, 601 (1960) 日本高分子学会編」等に記述されている手法により、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の $\zeta$ （ゼータ）電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

## 【0 1 4 2】

さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられるが、炭素数が 3 以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

## 【0 1 4 3】

塩析／融着工程において、塩析／融着おける好適な温度範囲は、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度を  $T_g$  とすると、 $(T_g + 10^\circ\text{C}) \sim (T_g + 50$

℃)の範囲とされ、特に好ましくは( $T_g + 15^\circ\text{C}$ ) ~ ( $T_g + 40^\circ\text{C}$ )の範囲とされる。なお、塩析／融着工程の系に水に無限溶解する有機溶媒を添加することにより、融着を効果的に行なわせることができる。

#### 【0144】

また、塩析／融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析／融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面の消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上することができる。

#### 【0145】

更に、会合粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させて熟成処理を行うことが好ましい。

この熟成処理とは、会合粒子の成長を停止させた系の温度を離型剤の融点 $T_m$ の近傍、好ましくは $T_m \sim (T_m + 30^\circ\text{C})$ に保ち、一定の強度で攪拌を継続する処理であり、この熟成処理により、トナーを構成するトナー粒子の形状を均一化することができる。

#### 【0146】

##### (5) 濾過・洗浄工程；

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタプレス等を使用して行う濾過法などがあり、特に限定されるものではない。

#### 【0147】

##### (6) 乾燥工程；

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

この工程で使用される乾燥機としては、フラッシュジェットドライヤー、スプ

レードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

#### 【0148】

なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマイル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

#### 【0149】

(7) 外部添加剤添加工程；

この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外部添加剤を添加する工程である。

#### 【0150】

本発明のトナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料が加えられたものであってもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は、前述の融着段階で樹脂粒子および着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第四級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

#### 【0151】

本発明のトナーは、移送性指数が特定の範囲に制御されていると共に、特定の形状特性を有してなることにより、非磁性一成分現像方式においてもトナー担持体上に、高い均一性をもって摩擦帯電されるトナー薄層を形成することができ、しかも、当該トナー担持体に対する優れた補充性および入れ替え性を有するものであることから、トナーの飛び散りや、現像ゴースト現象の発現が抑止されて、

文字再現性に優れた高い画質を有する画像を長期にわたって得ることができる。

従って、本発明のトナーは、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることができる。

#### 【0152】

また、トナーとして、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーの少なくとも一種よりなるカラートナーと、黒色トナーとを併用する場合においては、カラートナーに係る移送性指数および、黒色トナーに係る移送性指数が、それぞれ特定の関係を満足することにより、非磁性一成分現像方式を利用する場合においても、先鋭性に優れると共に高い画質を有するカラー画像を、長期にわたって安定的に形成することができる。

#### 【0153】

以上のようなトナーは、非磁性一成分現像剤として、特にカラー画像を形成するためのトナーとして好適に使用することができる。

非磁性一成分現像剤を用いた画像形成方法によれば、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーにより静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像し、その後、現像することによって可視化された静電潜像担持体表面のトナー像を構成するトナーを、例えば紙などの画像形成支持体（以下、「記録部材」ともいう。）に転写し、転写されたトナーを熱定着することによって記録部材上に可視画像が形成される。

#### 【0154】

図3は、本発明において使用する画像形成装置の構成の一例を示す説明用概略図である。

この画像形成装置は、図3において時計方向（矢印方向）に回転する感光体ドラムよりなる静電潜像担持体（以下、単に「像担持体」ともいう。）10と、この像担持体10の表面を所定の電位に均一に帯電するための帯電手段11と、一様に帯電した像担持体10に対して形成すべき画像情報に基づいて、例えばレーザーダイオード、ポリゴンミラーおよびfθ光学素子を内蔵してなるものであって、レーザービームによって走査露光を行うことにより当該像担持体10のその



表面に静電荷像を形成するレーザー走査光学系 13 と、像担持体 10 の表面に形成された静電荷像を現像してトナー像を形成する現像装置 30 と、像担持体 10 に形成されたトナー像が一次転写ローラ 18 の押圧作用によって一次転写される無端状の中間転写ベルト 17 と、この中間転写ベルト 17 上に一次転写された一次転写トナー像を、当該中間転写ベルト 17 における支持ローラ 19 によって支持される部分において、例えば紙などの記録部材 S に、その押圧作用によって転写させる二次転写ローラ 20 と、記録部材 S の表面に転写されたトナー像を定着させる定着装置 27 とを備えてなる。

#### 【0155】

図 3 において、12 は像担持体 10 上に残留したトナーを掻き落すクリーニング手段、21 は中間転写ベルト 17 上に残留したトナーを掻き落すクリーニング手段、22 は記録部材 S を中間転写ベルトに導く給紙手段、26 は二次転写トナー像が形成された記録部材 S を定着装置 27 に向かって搬送する搬送手段、28 はトナー像が定着された記録部材 S を排出口に向かって搬送する搬送路である。

給紙手段 22 は、記録部材 S を収容させる給紙トレイ 23 と、この給紙トレイ 23 に収容された記録部材 S を 1 枚ずつ給紙する給紙ローラ 24 と、中間転写ベルト 17 上に一次転写トナー像が形成されるのと同期して給紙された記録部材 S を中間転写ベルト 17 と二次転写ローラ 20 との間に送るタイミングローラ 25 とにより構成されている。

#### 【0156】

現像装置 30 は、静電潜像が形成された像担持体 10 に、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの各トナー（非磁性一成分現像剤）を供給してフルカラーの現像を行うフルカラー現像装置であって、支軸 33 の周囲に各色彩のトナーを収容した 4 つの色別の現像器 31C（シアン用）、31M（マゼンタ用）、31Y（イエロー用）、31K（黒色用）が設けられており、支軸 33 を中心として回転することによって各現像器 31C、31M、31Y、31K が像担持体 10 と対向する位置に導かれる構成を有するものである。

#### 【0157】

以下、現像装置 30 を構成する現像器 31C、31M、31Y、31K につい

て、図4を用いて説明する。これらの現像器31C、31M、31Y、31Kは、いずれも同様の構成を有するものである。

図4は、図3の画像形成装置における現像装置における現像器の構成を示す説明用断面図である。図4においては、現像器が簡略化されて示されている。

現像器31は、現像装置30の構成要素およびトナー $t$ を収容する現像器本体34と、像担持体10と所要間隔 $d$ を介して対向するように配置されるトナー担持体35と、トナー担持体35に対してトナーを供給するための送り部材36と、トナー担持体35の表面に担持されて搬送されるトナー量を規制すると共に当該トナー担持体35に担持されて搬送されるトナーを摩擦帯電させる作用を有するトナー層規制部材（以下、単に「規制部材」ともいう。）37と、現像処理後のトナー担持体35の表面に残留しているトナーを除電するための除電部材38と、現像バイアス電源39を備えている。

#### 【0158】

現像器31においては、トナー担持体35が回転すると共に、現像器本体34内に収容されているトナーが送り部材36によってトナー担持体35に対して供給されると共に、この状態のトナー担持体35の表面に、規制部材37が圧接されることにより、トナー担持体35の表面において担持されて搬送されるトナーの量が規制されると共にこのトナーが摩擦帯電される。

#### 【0159】

次いで、摩擦帯電によって必要な帯電量が付与されてトナー担持体35に担持されて搬送されたトナーが所要間隔 $d$ を介して像担持体10と対向する現像領域に導かれると、現像バイアス電源39によって交番電圧が印加されることによってトナー担持体35と像担持体10との間に生じる交番電界の作用により、トナー担持体35の表面に担持されているトナーが像担持体10との間において飛翔し、このトナーによって像担持体10における静電潜像が現像される。

#### 【0160】

また、現像処理を行った後にトナー担持体35の表面に残留しているトナーは、除電部材38に接触することにより除電されて当該トナー担持体35の表面から離脱され、現像器本体34内に戻される。

## 【0161】

そして、トナー担持体 35 は、金属ローラからなる導電性基体 35 a の表面に、弾性層 35 b と、中間層 35 c と、表面層 35 d とがこの順に積層されてなる構成を有するものであって、弾性層 35 b の体積抵抗値  $\sigma_1$  と、中間層 35 c の体積抵抗値  $\sigma_2$  と、表面層 35 d の体積抵抗値  $\sigma_3$  とが  $\sigma_2 \leq \sigma_1 \leq \sigma_3$  の関係を満たし、その表面の算術平均粗さ  $R_a$  が  $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$  であるものを用いることが好ましい。

## 【0162】

トナー担持体 35 を構成する弾性層 35 b、中間層 35 c および表面層 35 d の体積抵抗値が特定の条件を満たすことにより、弾性層の体積抵抗値  $\sigma_1$  にばらつきが存在していても、体積抵抗値  $\sigma_1$  より小さい体積抵抗値を有する中間層 35 c によってこのばらつきが緩和され、さらに体積抵抗値  $\sigma_1$  より大きな体積抵抗値を有する表面層 35 d によって、トナー担持体 35 全体として適当な体積抵抗値を有することとなり、これにより、トナー担持体 35 と像担持体 10 との間に作用する交番電界にむらが発生することを抑制することができる。

また、非磁性一成分現像剤として小粒径のトナーを用いた場合においても、濃度むらなどの発生が抑制された良好な画像を得ることができる。

## 【0163】

トナー担持体 35 の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が特定の範囲内にあることにより、トナー担持体 35 によって搬送されて現像領域において像担持体 10 に対して供給されるトナー量に、各現像処理毎にバラツキが生じることが抑制され、これにより、非磁性一成分現像剤として特に小粒径のトナーを用いた場合においても形成される画像における濃度むらなどの発生が抑制され、良好な画像を得ることができる。

## 【0164】

弾性層 35 b としては、例えば、シリコーンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、熱可塑性エラストマーなどからなる弾性材

料に、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーンズブラック、チタンブラック、金属酸化物の微粒子等の導電剤を付与させたものを用いることができる。

#### 【0165】

弾性層 35b は、その体積抵抗値  $\sigma_1$  が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot m$  であることが好ましい。

体積抵抗値  $\sigma_1$  が  $1 \times 10^4 \Omega \cdot m$  未満である場合には、弾性層の成形性が悪くなるおそれがあり、一方、体積抵抗値  $\sigma_1$  が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot m$  を超える場合には、弾性層における体積抵抗値のむらが大きくなるおそれがある。

また、弾性層 35b の厚さは 0.3 ~ 1.5 mm、好ましくは 0.5 ~ 1.0 mm であり、弾性層 35b の硬度は、JIS-A 硬度で 5 ~ 60°、好ましくは 10 ~ 50° である。

#### 【0166】

中間層 35c としては、例えば、シリコーンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレングム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ABS 樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂等に、上記の弾性層 35b の場合と同様の導電剤を付与させたものを用いることができる。

#### 【0167】

中間層 35c は、その体積抵抗値  $\sigma_2$  が  $1 \times 10^4 \Omega \cdot m$  以下であることが好ましく、中間層 35c の体積抵抗値  $\sigma_2$  がこの範囲内にあることにより、弾性層 35b の体積抵抗値  $\sigma_1$  を特定の範囲内のものとすることができる。

中間層の厚さは 5 ~ 30  $\mu m$ 、好ましくは 10 ~ 25  $\mu m$  である。

#### 【0168】

表面層 35d としては、例えば、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂等に、上記の弾性層 35b の場合と同様の導電剤を付与させたものを用いることができる。

## 【0169】

表面層 35d は、その体積抵抗値  $\sigma_3$  が  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot m$  であることが好ましい。

体積抵抗値  $\sigma_3$  が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot m$  未満である場合には、トナー担持体 35 と像担持体 10 との間に交番電界を作用させて現像を行う際にリークが発生しやすくなるおそれがあり、一方、体積低抗値  $\sigma_3$  が  $1 \times 10^{12} \Omega \cdot m$  を超える場合には、トナー担持体 35 と像担持体 10 との間に作用する交番電界の強度が弱くなって、トナーが像担持体 10 の画像部分に十分に供給されなくなるおそれがある。

また、表面層 35d の厚さは  $5 \sim 40 \mu m$ 、好ましくは  $10 \sim 30 \mu m$  である。

## 【0170】

以上のような構成を有するトナー担持体 35 は、例えば導電性基体 35a を弾性層形成用金型内にセットし、当該金型内における導電性基体 35a の外周に弾性層用塗液を注入して硬化させて当該金型を取り外すことによって導電性基体 35a の外周面上に弾性層 35b を形成し、形成された弾性層 35b の表面上に中間層用塗液を塗布して乾燥させて中間層 35c を形し、更に、この中間層 35c の表面上に表面層用塗液を塗布して乾燥させて表面層 35d を形成する手法によって、導電性基体 35a の表面に、弾性層 35b、中間層 35c および表面層 35d がこの順に積層されたトナー担持体 35 を製造することができる。

## 【0171】

図 5 は、本発明の画像形成方法を実行する画像形成装置の他の例における構成の概略を示す説明図である。この画像形成装置は、4 つのトナー像形成ユニットの各々により形成される各色トナー像を中間転写体に順次に転写することにより、当該中間転写体上で各色トナー像を重ね合わせ、ここに形成されたカラートナー像（一次転写トナー像）を、例えば転写紙などの画像形成支持体（記録部材）上に一括して転写することにより、記録部材上にカラートナー像（二次転写トナー像）を形成し、定着装置において定着することにより可視画像を形成するものである。

## 【 0 1 7 2 】

具体的に説明すると、この画像形成装置においては、中間転写体である無端状の中間転写ベルト 4 0 を備えており、この中間転写ベルト 4 0 におけるトナー像形成ユニット配置領域においては、中間転写ベルト 4 0 の移動方向に対して、4 つのトナー像形成ユニット 4 5 Y（イエロー用）、4 5 M（マゼンタ用）、4 5 C（シアン用）および 4 5 K（黒色用）がこの順に設けられている。

## 【 0 1 7 3 】

そして、中間転写ベルト 4 0 は、トナー像形成ユニット 4 5 Y、4 5 M、4 5 C および 4 5 K の各々に対応して設けられた一次転写ローラ 4 1 によって、トナー像形成ユニット 4 5 Y、4 5 M、4 5 C、4 5 K における像担持体（静電潜像担持体）4 6、4 6、4 6、4 6 の各々に対接されながら循環移動されるよう、例えば駆動ローラ 4 2 およびテンションローラ 4 3 よりなる支持ローラ群に張架された状態で配設されている。

## 【 0 1 7 4 】

第 1 のトナー像形成ユニット 4 5 Y においては、回転されるドラム状の像担持体 4 6 を備え、この像担持体 4 6 の外周面領域において、像担持体 4 6 の回転方向に対して、帯電手段 4 7、画像書き込み手段である露光手段 4 8、イエロートナーを含む現像剤により現像を行う現像装置 4 9 とが動作順に並ぶよう配置されている。

## 【 0 1 7 5 】

像担持体 4 6 の回転方向における現像領域 P より下流の位置には、適宜の転写電界を作用させることにより、像担持体 4 6 上に形成されたトナー像を中間転写ベルト 4 0 に転写する一次転写ローラ 4 1 が設けられている。

そして、像担持体 4 6 の回転方向における一次転写領域 T 1 Y より下流の位置には、像担持体クリーニング装置 5 0 が設けられている。

## 【 0 1 7 6 】

現像装置 4 9 は、像担持体 4 6 と所要間隔を介して対向するように配置されたトナー担持体 4 9 1 と、このトナー担持体 4 9 1 に対してトナーを供給するための送り部材（図示せず）と、トナー担持体 4 9 1 の表面に担持されて搬送される

トナー量を規制すると共に当該トナー担持体 491 に担持されて搬送されるトナーを摩擦帯電させる作用を有する規制部材 492 と、現像処理後のトナー担持体 491 の表面に残留しているトナーを除電するための除電部材 493 と、現像バイアス（図示せず）などにより構成されている。

#### 【0177】

ここで、トナー担持体 491 の構成は、図 4 に示したトナー担持体 35 と同様の構成とされている。

#### 【0178】

他のトナー像形成ユニット 45M、45C および 45K の各々についても、イエロートナー像に係る第 1 のトナー像形成ユニット 45Y と同様の構成とされており、それぞれ、マゼンタトナー、シヤントナーおよび黒色トナーを含む現像剤により現像を行う現像装置 49 と、一次転写ローラ 41 と、像担持体クリーニング装置 50 とが、像担持体 46 の回転方向に対して動作順に並ぶよう配置されている。

#### 【0179】

中間転写ベルト 40 の移動方向におけるトナー像形成ユニット配置領域より下流の位置には、二次転写手段である二次転写ローラ 58 が中間転写ベルト 40 を介して駆動ローラ 42 に押圧されて二次転写領域 T2 を形成するよう設けられており、この二次転写ローラ 58 に接続されたバイアス電圧印加手段（図示せず）によって適宜の転写バイアス電圧が印加されることにより、当該中間転写ベルト 40 上の一次転写トナー像が、タイミングローラ 60 によりこの一次転写トナー像と同期がとられた状態で搬送路 61 に沿って搬送されてきた記録部材 S 上に転写される接触転写方式の二次転写機構が構成されている。

#### 【0180】

中間転写ベルト 40 の移動方向における二次転写領域 T2 より下流の位置には、先端エッジが中間転写ベルト 40 の表面に当接する状態で、中間転写ベルト 40 の幅方向に伸びるよう配置された弾性体よりなる板状の中間転写体クリーニングブレードを有するブレードクリーニング機構を備えた中間転写体クリーニング装置 62 が設けられている。

## 【0181】

搬送路 61 における記録部材 S の搬送方向において、二次転写領域 T2 の下流の位置には、記録部材 S 上に転写された二次転写トナー像を加熱定着する定着装置 51 が設けられている。

図 5 において、64 は記録部材 S が載置される給紙カセット、また、65 は給紙カセット 64 に載置された記録部材 S を搬送路 61 に供給する給紙ローラである。

## 【0182】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下において「部」とは「質量部」を意味する。

## 【0183】

## 〔樹脂粒子の調製例 1〕

攪拌装置を取り付けたフラスコにて、上記式 (W19) で表される化合物（以下、「例示化合物 (W19)」という。）72.0 g を、スチレン 115.1 g、n-ブチルアクリレート 42.0 g およびメタクリル酸 10.9 g からなる単量体混合液に添加し、80℃ に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

一方、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08 g をイオン交換水 2760 g に溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下に 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、内温を 80℃ に昇温させた。

## 【0184】

次いで、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）により、前記界面活性剤溶液（80℃）中に、前記単量体溶液（80℃）を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子（油滴）が分散された乳化液を調製した。

## 【0185】



次いで、この分散液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）0.84 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱・攪拌することにより重合反応を行った。得られた反応溶液に、重合開始剤（KPS）7.73 gをイオン交換水240 mlに溶解させた溶液を添加し、15分後、温度を80℃とした後、スチレン383.6 g、n-ブチルアクリレート140.0 g、メタクリル酸36.4 gおよびn-オクチルメルカプタン12 gからなる混合液を100分間かけて滴下し、この系を80℃で60分間にわたり加熱・攪拌させた後、この系を40℃まで冷却することにより、例示化合物（W19）を含有する樹脂粒子の分散液（以下、「ラテックス（1）」ともいう。）を調製した。

#### 【0186】

##### 〔着色剤分散液の調製例1〕

n-ドデシル硫酸ナトリウム9.2 gをイオン交換水160 mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、着色剤としてカーボンブラック「モーガルL」（キャボット社製）20 gを徐々に添加し、次いで、機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（1）」という。）を調製した。

得られた着色剤分散液（1）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120 nmであった。

#### 【0187】

##### 〔着色剤分散液の調製例2〕

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック20 gに代えて顔料「C.I. ピグメントイエロー74」20 gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（2）」という。）を調製した。

得られた着色剤分散液（2）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120 nmであった。

## 【0188】

## 〔着色剤分散液の調製例3〕

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック20gに代えてキナクリドン系マゼンタ顔料「C. I. ピグメントレッド122」20gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（3）」という。）を調製した。

得られた着色剤分散液（3）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120nmであった。

## 【0189】

## 〔着色剤分散液の調製例4〕

着色剤分散液の調製例1において、カーボンブラック20gに代えてフタロシアニン系シアン顔料「C. I. ピグメントブルー15:3」20gを用いたこと以外は着色剤分散液の調製例1と同様にして着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（4）」という。）を調製した。

得られた着色剤分散液（4）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で120nmであった。

## 【0190】

## 〔着色剤粒子の調製例K1〕

温度センサー、冷却管、攪拌装置（攪拌翼を2枚有し、交差角が20°）、形状モニタリング装置を取り付けた5リットルの反応容器（四つ口フラスコ）に、ラテックス（1）1250g（固形分換算）と、イオン交換水2000mlと、着色剤分散液（1）全量を仕込み、内温を25℃に調整した後、この分散液混合溶液に5mol／リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム・6水和物52.6gをイオン交換水72mlに溶解した水溶液を、攪拌下、25℃にて10分間かけて添加した。その後、直ちに昇温を開始し、この系を5分間かけて95℃まで昇温（昇温速度14℃／分）した。

## 【0191】

その状態で「コールターカウンターT A - I I」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が $6.5\mu\text{m}$ になった時点で、塩化ナトリウム $115\text{g}$ をイオン交換水 $700\text{ml}$ に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、液温度 $90^{\circ}\text{C}$ にて8時間にわたり加熱攪拌（攪拌回転数 $120\text{rpm}$ ）することにより、融着を継続させて熟成処理を行った後、この系を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で $30^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、塩酸を添加してpHを $3.0$ に調整し、攪拌を停止した。

生成した粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄して遠心分離装置によって液中分級処理し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて乾燥して含水率が $1.0\%$ の着色粒子（以下、「着色粒子（K1）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（K1）の特性を確認した。結果を表2に示す。

## 【0192】

〔着色粒子の調製例K2～K4〕

着色粒子の調製例K1において、各々、体積平均粒径が表2に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表1に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例K1と同様にして着色粒子（以下、「着色粒子（K2）～（K4）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（K2）～（K4）の特性を確認した。結果を表2に示す。

## 【0193】

〔着色粒子の調製例Y1～Y4〕

着色粒子の調製例K1において、着色剤分散液（1）全量に代えて着色剤分散液（2）全量を用い、各々、体積平均粒径が表2に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表1に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例K1と同様にして着色粒子（以下、「着色粒子（Y1）～（Y4）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（Y1）～（Y4）の特性を確認した。結果を表2に示す。

## 【0194】

〔着色粒子の調製例M1～M4〕

着色粒子の調製例K1において、着色剤分散液（1）全量に代えて着色剤分散

液（３）全量を用い、各々、体積平均粒径が表２に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表１に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例Ｋ１と同様にして着色粒子（以下、「着色粒子（Ｍ１）～（Ｍ４）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（Ｍ１）～（Ｍ４）の特性を確認した。結果を表２に示す。

#### 【 0 1 9 5 】

〔着色粒子の調製例Ｃ１～Ｃ４〕

着色粒子の調製例Ｋ１において、着色剤分散液（１）全量に代えて着色剤分散液（４）全量を用い、各々、体積平均粒径が表２に示す大きさとなった時点で粒子成長を停止させ、熟成処理における攪拌回転数、液温度および加熱攪拌時間を表１に示す条件としたこと以外は着色粒子の調製例Ｋ１と同様にして着色粒子（以下、「着色粒子（Ｃ１）～（Ｃ４）」ともいう。）を得た。

得られた着色粒子（Ｃ１）～（Ｃ４）の特性を確認した。結果を表２に示す。

#### 【 0 1 9 6 】

【表 1】

	撈拌回転数 (r p m)	液温度 (℃)	加熱撈拌時間 (時間)
着色粒子 K 1	120	90	8
着色粒子 K 2	140	90	8
着色粒子 K 3	150	88	6
着色粒子 K 4	120	95	10
着色粒子 Y 1	120	90	8
着色粒子 Y 2	140	90	8
着色粒子 Y 3	150	88	6
着色粒子 Y 4	120	95	10
着色粒子 M 1	120	90	8
着色粒子 M 2	140	90	8
着色粒子 M 3	150	88	6
着色粒子 M 4	120	95	10
着色粒子 C 1	120	90	8
着色粒子 C 2	140	90	8
着色粒子 C 3	150	88	6
着色粒子 C 4	120	95	10

【 0 1 9 7 】

〔着色粒子の調製例 K 5 : 比較用着色粒子の調製例〕

スチレンー n - ブチルアクリレート共重合体樹脂 1 0 0 k g と、カーボンブラック「モーガル L」(キャボット社製) 1 0 k g と、ポリプロピレン 4 k g とからなるトナー原料をヘンシェルミキサーによって予備混合した後に二軸押出機にて熔融混練し、得られた熔融混練をハンマーミルにて粗粉碎した後にジェット式粉碎機にて粉碎することによって得られた粉体を風力分級機を用いて目的の粒径分布となるまで繰り返し分級処理することにより、表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子(以下、「着色粒子(K 5)」ともいう。)を得た。

得られた着色粒子 (K 5) の特性を確認した。結果を表 2 に示す。

【0198】

〔着色粒子の調製例 Y 5 : 比較用着色粒子の調製例〕

着色粒子の調製例 K 5 において、カーボンブラック 10 kg に代えて顔料「C. I. ピグメントイエロー 74」10 kg を用いたこと以外は着色粒子の調製例 K 5 と同様にして表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子 (以下、「着色粒子 (Y 5)」ともいう。) を得た。

得られた着色粒子 (Y 5) の特性を確認した。結果を表 2 に示す。

【0199】

〔着色粒子の調製例 M 5 : 比較用着色粒子の調製例〕

着色粒子の調製例 K 5 において、カーボンブラック 10 kg に代えてキナクリドン系マゼンタ顔料「C. I. ピグメントレッド 122」10 kg を用いたこと以外は着色粒子の調製例 K 5 と同様にして表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子 (以下、「着色粒子 (M 5)」ともいう。) を得た。

得られた着色粒子 (M 5) の特性を確認した。結果を表 2 に示す。

【0200】

〔着色粒子の調製例 C 5 : 比較用着色粒子の調製例〕

着色粒子の調製例 K 5 において、カーボンブラック 10 kg に代えてフタロシアニン系シアン顔料「C. I. ピグメントブルー 15:3」10 kg を用いたこと以外は着色粒子の調製例 K 5 と同様にして表 2 に示す体積平均粒径を有する着色粒子 (以下、「着色粒子 (C 5)」ともいう。) を得た。

得られた着色粒子 (C 5) の特性を確認した。結果を表 2 に示す。

【0201】

【表 2】

着色粒子番号	形状係数の算術平均値	形状係数の変動係数	角のない着色粒子の割合	個数粒度の変動係数	体積平均粒子径
着色粒子 K 1	1.30	9 %	91個数%	22%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 K 2	1.40	12%	88個数%	23%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 K 3	1.45	15%	83個数%	22%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 K 4	1.02	7 %	95個数%	29%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 K 5	1.65	22%	42個数%	32%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 Y 1	1.32	10%	92個数%	22%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 Y 2	1.40	14%	87個数%	23%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 Y 3	1.45	15%	83個数%	22%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 Y 4	1.03	8 %	95個数%	29%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 Y 5	1.64	24%	40個数%	32%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 M 1	1.31	9 %	94個数%	22%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 M 2	1.42	13%	88個数%	23%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 M 3	1.45	15%	83個数%	22%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 M 4	1.02	8 %	94個数%	29%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 M 5	1.63	23%	41個数%	32%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 C 1	1.31	9 %	91個数%	22%	6.5 $\mu\text{m}$
着色粒子 C 2	1.42	13%	82個数%	23%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 C 3	1.45	15%	83個数%	22%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 C 4	1.02	8 %	94個数%	29%	6.6 $\mu\text{m}$
着色粒子 C 5	1.65	22%	42個数%	32%	6.5 $\mu\text{m}$

## 【0202】

〔外部添加剤の調製例 1：有機微粒子の調製例〕

メチルメタクリレート 90 部と、スチレン 10 部と、蒸留水 300 部とを仕込んだ系に、重合開始剤として過硫酸カリウムとチオ硫酸ナトリウムからなるレッドックス系重合開始剤  $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$  と、促進剤として硫酸銅  $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  とを添加し、窒素気流下において  $65^\circ\text{C}$  にて 2 時間かけて反応させた。生成した反応生成物を冷却後、限外濾過および乾燥することにより、数

平均一次粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  の樹脂粒子（以下、「有機微粒子（1）」ともいう。）を得た。

得られた有機微粒子（1）のガラス転移温度を測定したところ、 $100^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0 2 0 3】

〔トナーの製造例〕

上記の着色粒子および比較用着色粒子の各々に、下記表 3 ～ 表 6 の処方に従って外部添加剤を添加してトナー粒子を得た。

なお、これらのトナー粒子について、外部添加剤の添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

#### 【0 2 0 4】

表 3 ～ 表 6 においては、「小径粒子 1」はヘキサメチルジシラザン処理を施した数平均一次粒子径  $7 \text{ nm}$ 、疎水化度 6 2 のシリカ、「小径粒子 2」はヘキサメチルジシラザン処理を施した数平均一次粒子径  $20 \text{ nm}$ 、疎水化度 6 6 のシリカ、「大径粒子 1」は数平均一次粒子径  $300 \text{ nm}$  のチタン酸ストロンチウム、「大径粒子 2」は有機微粒子（1）、「大径粒子 3」はオクチルトリメトキシシラン処理を施した数平均一次粒子径  $100 \text{ nm}$ 、疎水化度 5 8 のチタニアを表す。

なお、小径粒子 1 は無機微粒子よりなる小粒径外添剤であり、大径粒子 1 および大径粒子 3 は無機微粒子よりなる大粒径外添剤であり、大径粒子 2 は有機微粒子よりなる大粒径外添剤である。また、小径粒子 2 は無機微粒子よりなる小径粒子 1 と比較して大きい平均粒径を有する外部添加剤である。

#### 【0 2 0 5】

また、外部添加剤の混合方法を表す「方法 1」～「方法 4」は、各々、下記の手法を示す。

「方法 1」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比 5 5 % の条件にて、先ず、小粒径外添剤を添加して第一段目の攪拌混合を、攪拌速度  $52 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 2 分間の条件で行い、次いで、大粒径外添剤を添加して第二段目の攪拌混合を、攪拌速度  $52 \text{ m/sec}$ 、攪拌時間 20 分間の条件で行う手法

「方法 2」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比 5 5 % の条件にて、先ず、



小粒径外添剤を添加して第一段目の攪拌混合を、攪拌速度  $55\text{ m/sec}$ 、攪拌時間 1 分間の条件で行い、次いで、大粒径外添剤を添加して第二段目の攪拌混合を、攪拌速度  $55\text{ m/sec}$ 、攪拌時間 35 分間の条件で行う手法

「方法 3」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比 55% の条件にて、先ず、小粒径外添剤を添加して第一段目の攪拌混合を、攪拌速度  $45\text{ m/sec}$ 、攪拌時間 1 分間の条件で行い、次いで、大粒径外添剤を添加して第二段目の攪拌混合を、攪拌速度  $60\text{ m/sec}$ 、攪拌時間 35 分間の条件で行う手法

「方法 4」：ヘンシェルミキサーを用い、体積容積比 55% の条件にて、大粒径外添剤と小粒径外添剤を同時に添加して攪拌混合を、攪拌速度  $50\text{ m/sec}$ 、攪拌時間 40 分間の条件で手法

#### 【0206】

〔トナーの移送性指数〕

得られたトナーの各々について、下記の手法によって移送性指数を測定した。結果を表 3～表 6 に示す。

#### 【0207】

（移送性指数の測定）

図 1 に示す構成のパーツフィーダーにおけるボール内に、トナー 1 g を投入し、駆動源を周波数  $120\text{ rps}$ 、電圧  $80\text{ V}$  の条件で駆動させて、受け皿に到達したトナーの量が  $300\text{ mg}$  および  $750\text{ mg}$  となった時の、前記駆動源を駆動させた時からの時間を測定すると共に、上記一般式（1）を利用して当該トナーの移送性指数を算出した。

#### 【0208】

【表 3】

トナー番号	着色粒子番号	外部添加剤			移送性指数
		種 類	添加量	方法	
トナー K 1	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	2.1
		大径粒子 1	1.0 質量%		
トナー K 2	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 2	3.2
		大径粒子 1	1.0 質量%		
トナー K 3	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 3	3.4
		大径粒子 1	1.0 質量%		
トナー K 4	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 4	10.7
		大径粒子 1	3.0 質量%		
トナー K 5	着色粒子 K 1	小径粒子 1	2.5 質量%	方法 4	1.5
		大径粒子 2	0.8 質量%		
トナー K 6	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	3.3
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー K 7	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	8.5
		大径粒子 1	2.0 質量%		
		大径粒子 3	0.8 質量%		
トナー K 8	着色粒子 K 2	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	3.6
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー K 9	着色粒子 K 3	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	4.2
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー K 10	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 2	4.7
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー K 11	着色粒子 K 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 2	5.8
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー K 12	着色粒子 K 1	小径粒子 1	0.8 質量%	方法 1	9.5
		小径粒子 2	0.7 質量%		
		大径粒子 1	2.5 質量%		
トナー K 13	着色粒子 K 4	小径粒子 1	2.0 質量%	方法 1	1.3
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー K 14	着色粒子 K 5	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	11.4
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	3.0 質量%		

【0209】

【表 4】

トナー番号	着色粒子番号	外部添加剤			移送性指数
		種 類	添加量	方 法	
トナー Y 1	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	5.3
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 2	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 2	6.3
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 3	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 3	6.8
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 4	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 4	10.8
		大径粒子 1	3.0 質量%		
トナー Y 5	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	2.5 質量%	方法 4	1.5
		大径粒子 2	0.8 質量%		
トナー Y 6	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	6.4
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 7	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	9.7
		大径粒子 1	2.0 質量%		
		大径粒子 3	0.8 質量%		
トナー Y 8	着色粒子 Y 2	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	6.6
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 9	着色粒子 Y 3	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	6.9
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 10	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	2.0 質量%	方法 2	2.5
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.0 質量%		
トナー Y 11	着色粒子 Y 1	小径粒子 1	0.8 質量%	方法 1	8.8
		小径粒子 2	0.7 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー Y 12	着色粒子 Y 4	小径粒子 1	2.0 質量%	方法 1	1.3
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー Y 13	着色粒子 Y 5	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	11.4
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	3.0 質量%		

【0210】

【表 5】

トナー番号	着色粒子番号	外部添加剤			移送性指数
		種 類	添加量	方 法	
トナーM1	着色粒子M1	小径粒子1	1.0 質量%	方法1	5.3
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM2	着色粒子M1	小径粒子1	1.0 質量%	方法2	6.3
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM3	着色粒子M1	小径粒子1	1.0 質量%	方法3	6.8
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM4	着色粒子M1	小径粒子1	1.0 質量%	方法4	10.8
		大径粒子1	3.0 質量%		
トナーM5	着色粒子M1	小径粒子1	2.5 質量%	方法4	1.5
		大径粒子2	0.8 質量%		
トナーM6	着色粒子M1	小径粒子1	1.0 質量%	方法1	6.4
		小径粒子2	0.8 質量%		
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM7	着色粒子M1	小径粒子1	1.0 質量%	方法1	9.7
		大径粒子1	2.0 質量%		
		大径粒子3	0.8 質量%		
トナーM8	着色粒子M2	小径粒子1	1.0 質量%	方法1	6.6
		小径粒子2	0.8 質量%		
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM9	着色粒子M3	小径粒子1	1.0 質量%	方法1	6.9
		小径粒子2	0.8 質量%		
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM10	着色粒子M1	小径粒子1	2.0 質量%	方法2	2.5
		小径粒子2	0.8 質量%		
		大径粒子1	1.0 質量%		
トナーM11	着色粒子M1	小径粒子1	0.8 質量%	方法1	8.8
		小径粒子2	0.7 質量%		
		大径粒子1	2.0 質量%		
トナーM12	着色粒子M4	小径粒子1	2.0 質量%	方法1	1.3
		小径粒子2	0.8 質量%		
		大径粒子1	1.5 質量%		
トナーM13	着色粒子M5	小径粒子1	1.0 質量%	方法1	11.4
		小径粒子2	0.8 質量%		
		大径粒子1	3.0 質量%		

【0211】

【表 6】

トナー番号	着色粒子番号	外部添加剤			移送性指数
		種 類	添加量	方 法	
トナー C 1	着色粒子 C 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	5.3
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 2	着色粒子 C 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 2	6.3
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 3	着色粒子 C 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 3	6.8
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 4	着色粒子 C 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 4	10.8
		大径粒子 1	3.0 質量%		
トナー C 5	着色粒子 C 1	小径粒子 1	2.5 質量%	方法 4	1.5
		大径粒子 2	0.8 質量%		
トナー C 6	着色粒子 C 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	6.4
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 7	着色粒子 C 1	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	9.7
		大径粒子 1	2.0 質量%		
		大径粒子 3	0.8 質量%		
トナー C 8	着色粒子 C 2	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	6.6
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 9	着色粒子 C 3	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	6.9
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 10	着色粒子 C 1	小径粒子 1	2.0 質量%	方法 2	2.5
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.0 質量%		
トナー C 11	着色粒子 C 1	小径粒子 1	0.8 質量%	方法 1	8.8
		小径粒子 2	0.7 質量%		
		大径粒子 1	2.0 質量%		
トナー C 12	着色粒子 C 4	小径粒子 1	2.0 質量%	方法 1	1.3
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	1.5 質量%		
トナー C 13	着色粒子 C 5	小径粒子 1	1.0 質量%	方法 1	11.4
		小径粒子 2	0.8 質量%		
		大径粒子 1	3.0 質量%		

【0212】

〔トナー担持体の作製例 1〕

導電性基体として、外径が 14 mm のアルミニウム製ローラを用意し、このアルミニウム製ローラを弾性層形成用金型内にセットし、当該金型内におけるアル

ミニウム製ローラの外周に下記弾性層用塗液を注入して 1 2 0℃で 5 分間加熱して硬化させ、更に当該金型を外した状態で 1 5 0℃で 1 時間加熱することによって得られた複合体の表面をトラバース型円筒研磨機を用いて研磨し、アルミニウム製ローラの外周に厚み 1 mm の弾性層を形成した。

そして、アルミニウム製ローラの外周に形成された弾性層をシランカップリング剤によって表面処理した後、この弾性層の表面上に下記中間層用塗液をスプレーで塗布することによって形成された塗布膜を乾燥させることにより、弾性層の表面上に厚み 1 0  $\mu$  m の中間層を形成した。

### 【 0 2 1 3 】

更に、アルミニウム製ローラの外周において弾性層の表面に形成された中間層の表面上に下記表面層用塗液をスプレーで塗布することによって形成された塗布膜を乾燥させることにより、中間層の表面上に厚み 1 8  $\mu$  m の表面層を形成し、これにより、導電性基体の表面に、厚さ 1 mm の弾性層と、厚さ 1 0  $\mu$  m の中間層と、厚さ 1 8  $\mu$  m の表面層とがこの順に積層されたトナー担持体（以下、「トナー担持体（1）」ともいう。）を作製した。

### 【 0 2 1 4 】

（弾性層用塗液の調製）

液状シリコンゴム「KE-1935」（信越化学工業社製）の A 液および B 液を各々 5 0 質量部と、導電性カーボンブラック「# 3 0 3 0」（三菱化学社製）8 質量部とを、攪拌・脱泡装置「ハイブリットミキサー H」（キーエンス社製）により 3 分間混合して脱泡することにより弾性層用塗液を調製した。

### 【 0 2 1 5 】

（中間層用塗液の調製）

溶剤としてのトルエン 1 0 0 質量部に、スチレン-ブタジエンエラストマー「AR-S39948A」（アロン化成社製）5 質量部を溶解させることによって得られた溶液に、導電性カーボンブラック「ケッチェンブラック」（ライオンアクゾ社製）0. 2 質量部と、導電性カーボンブラック「Printe XE2」（デグサ社製）0. 3 質量部とを加え、得られた混合液を攪拌・脱泡装置「ハイブリットミキサー H」（キーエンス社製）で均一に分散させることによって中間

層用塗液を調製した。

#### 【0216】

(表面層用塗液の調製)

固形分が35重量%のポリウレタン樹脂エマルジョン「YODOSOLRX-7」(日本エヌ・エス・シー社製)100質量部と、導電性カーボンブラック「Valcan XC-7」(キャボット社製)0.35質量部と、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア470」(富士シリシア化学社製)3.5質量部とを、攪拌・脱泡装置「ハイブリットミキサーH」(キーエンス社製)により3分間混合して脱泡し、表面層用塗液を調製した。

#### 【0217】

得られたトナー担持体(1)を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さを下記の手法によって求めた。結果を表7に示す。

#### 【0218】

(各層の体積抵抗値の測定)

弾性層および表面層の体積抵抗値については、各々、アルミニウム製のローラの表面にトナー担持体の作製例1における手法と同様の手法によって測定対象層(弾性層または表面層)を形成し、この測定対象層に対してローラ状の金属電極を押しつけて100Vの電圧を印加させることによって体積抵抗値を測定した。

また、中間層の体積抵抗値については、アルミニウム製のローラの表面にトナー担持体の作製例1における手法と同様の手法によって測定対象層(中間層)を形成し、この測定対象層に対してローラ状の金属電極を押しつけて10Vの電圧を印加させることによって体積抵抗値を測定した。

#### 【0219】

(算術平均粗さの測定)

表面粗さ測定計「サーフコム1400A」(東京精密社製)を用い、スキャン速度0.3mm/s、カットオフ0.8mm、測定長4mm、測定圧0.7mm/Nの測定条件でトナー担持体(1)における算術平均粗さを測定した。

#### 【0220】

[トナー担持体の作製例2]

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 380」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部を用いたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（2）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（2）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求めた。結果を表 7 に示す。

#### 【0221】

##### 〔トナー担持体の作製例 3〕

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「メチルシリコン MSP-150」（日興ファインプロダクツ社製）5.0 質量部を用いたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（3）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（3）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求めた。結果を表 7 に示す。

#### 【0222】

##### 〔トナー担持体の作製例 4〕

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 470」（富士シリシア化学社製）3.5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア #440」（富士シリシア化学社製）4.0 質量部を用いたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（4）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（4）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求めた。結果を表 7 に示す。

#### 【0223】



## 〔トナー担持体の作製例 5〕

トナー担持体の作製例 1 において、表面層用塗液を調製する際に、粗さ付与粒子「シリカサイロフェア 4 7 0」（富士シリシア化学社製）3. 5 質量部に代えて、粗さ付与粒子「アクリル微粒子 E A X - 2 0」（積水化成品工業社製）6 質量部を用いたこと以外はトナー担持体の作製例 1 と同様にしてトナー担持体（以下、「トナー担持体（5）」ともいう。）を作製した。

得られたトナー担持体（5）を構成する各層の体積抵抗値およびトナー担持体の算術平均粗さをトナー担持体の作製例 1 と同様の手法によって求めた。結果を表 7 に示す。

【 0 2 2 4 】

【表 7】

	体積抵抗値 ( $\Omega \cdot m$ )			算術平均粗さ R a ( $\mu m$ )
	$\sigma 1$	$\sigma 2$	$\sigma 3$	
トナー担持体 1	$4.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^8$	1.7
トナー担持体 2	$4.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^8$	1.0
トナー担持体 3	$4.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^8$	2.1
トナー担持体 4	$4.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^8$	0.7
トナー担持体 5	$4.8 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^8$	2.6

【 0 2 2 5 】

## 〔実写テスト 1 ～ 1 7〕

各々、表 8 および表 9 に示すトナーを非磁性一成分現像剤として用い、表 8 および表 9 に示すように図 3 の構成または図 5 の構成のいずれかを有すると共に、表 8 および表 9 に示すトナー担持体を備えてなる現像装置が設けられた画像形成装置を用いて温度 3 0 ℃、相対湿度 8 5 % R H の常温高湿度環境下において、A 4 の大きさの転写紙上に画素率が 3 0 % のフルカラー画像を連続して 1 万枚形成し、形成された 1 万枚目の画像について、目視にて 1 mm 当たりの細線の再現性を評価することにより、文字部（黒）の細線再現性を示す文字再現性を確認すると共に、マクベス反射濃度計「R D - 9 1 8」により定着画像の印字のされてない白地部分の任意の 2 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均値を算出し、この平

均値と、画像形成処理に供する前の転写紙における任意の 2 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定した平均値との差をカブリ濃度として求めた。

**【 0 2 2 6 】**

また、温度 3 0 ℃、相対湿度 8 5 % R H の高温高湿度環境下において、A 4 の大きさの転写紙上に画素率が 1 0 0 % のフルカラーのパッチ画像（1 0 m × 1 0 m）を形成した後に画素率が 2 0 % のハーフトーン画像を形成し、このハーフトーン画像について、目視にてパッチ画像の形状に由来するヌケを現像ゴーストとし、その発生の有無を目視にて確認した。

更に、温度 3 0 ℃、相対湿度 8 5 % R H の高温高湿度環境下において、A 4 の大きさの転写紙上に全面ベタ黒の画像を形成し、その最大反射濃度と最小反射濃度とを、マクベス反射濃度計「R D - 9 1 8」により任意の 1 0 ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均値を算出することによって測定し、その差を画像濃度ムラとして求めた。

これらの結果を表 1 0 に示す。

**【 0 2 2 7 】**

【表 8】

	現像剤	トナー担持体	画像形成装置
実写テスト 1	トナー K 1 トナー Y 1 トナー M 1 トナー C 1	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 2	トナー K 1 トナー Y 1 トナー M 1 トナー C 1	トナー担持体 2	図 3 の装置
実写テスト 3	トナー K 1 トナー Y 1 トナー M 1 トナー C 1	トナー担持体 3	図 3 の装置
実写テスト 4	トナー K 2 トナー Y 2 トナー M 2 トナー C 2	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 5	トナー K 3 トナー Y 3 トナー M 3 トナー C 3	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 6	トナー K 6 トナー Y 6 トナー M 6 トナー C 6	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 7	トナー K 7 トナー Y 7 トナー M 7 トナー C 7	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 8	トナー K 8 トナー Y 8 トナー M 8 トナー C 8	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 9	トナー K 9 トナー Y 9 トナー M 9 トナー C 9	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト 10	トナー K 10 トナー Y 9 トナー M 9 トナー C 9	トナー担持体 1	図 5 の装置
実写テスト 11	トナー K 11 トナー Y 11 トナー M 11 トナー C 11	トナー担持体 1	図 5 の装置

【0228】

【表 9】

	現像剤	トナー担持体	画像形成装置
実写テスト12	トナーK12 トナーY10 トナーM10 トナーC10	トナー担持体 1	図 5 の装置
実写テスト13	トナーK 1 トナーY 1 トナーM 1 トナーC 1	トナー担持体 1	図 5 の装置
実写テスト14	トナーK 4 トナーY 4 トナーM 4 トナーC 4	トナー担持体 4	図 3 の装置
実写テスト15	トナーK 5 トナーY 5 トナーM 5 トナーC 5	トナー担持体 5	図 3 の装置
実写テスト16	トナーK13 トナーY12 トナーM12 トナーC12	トナー担持体 1	図 3 の装置
実写テスト17	トナーK14 トナーY13 トナーM13 トナーC13	トナー担持体 1	図 3 の装置

【0229】

【表 10】

	カブリ濃度	文字再現性	現像ゴースト	画像濃度ムラ
実写テスト 1	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 2	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 3	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 4	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 5	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 6	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 7	0.006	7 本/mm	なし	0.03
実写テスト 8	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 9	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 10	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 11	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 12	0.007	6 本/mm	なし	0.02
実写テスト 13	0.001	8 本/mm	なし	0.01
実写テスト 14	0.013	7 本/mm	発生	0.23
実写テスト 15	0.014	4 本/mm	発生	0.10
実写テスト 16	0.012	4 本/mm	発生	0.10
実写テスト 17	0.012	7 本/mm	発生	0.25

## 【0230】

以上の結果から、実写テスト（1）～（6）および（8）～（11）においては、用いた現像剤が会合法トナーであって、移送性指数が特定の範囲に制御され、また、カラートナーと黒色ロナーとが特定の条件を満たすものであると共に、用いたトナー担持体が特定の構成および特定の条件を満たすものであることから、非磁性一成分現像方式により、一層安定して高い品質を有するフルカラー画像を得ることができることが確認された。

## 【0231】

**【発明の効果】**

本発明のトナーは、トナーが特定の形状特性を有すると共に、その移送性指数が特定の範囲に制御されたものであるため、非磁性一成分現像方式においても、トナー担持体上に、高い均一性をもって摩擦帯電されるトナー薄層を形成することができ、しかも、当該トナー担持体に対する優れた補充性および入れ替え性を有するものである。

従って、本発明のトナーは、非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることができる。

**【0232】**

本発明の画像形成方法によれば、上記のトナーを非磁性一成分現像剤として用いるため、安定して高い画質の画像を得ることができる。

また、本発明の画像形成方法においては、トナー担持体として特定の構成を有すると共に、特定の条件を満たすものである場合には、非磁性一成分現像方式により、一層安定して高い画質の画像を得ることができる。

**【0233】**

また、本発明の画像形成方法によれば、種々のカラートナーを用いてカラー画像を形成する場合においても、そのそれぞれにおける移送性指数が特定の範囲に制御されると共に、相互に特定の関係を有するカラートナーおよび黒色トナーを用いることにより、非磁性一成分現像方式を利用してカラー画像を形成する場合においても、長期にわたって高い画質を有する画像を形成することが可能である。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

トナーの移送性指数を測定するためのパーツフィーダーの構成の一例を示す説明用概略図である。

**【図2】**

(a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

**【図3】**

本発明の画像形成方法において使用する画像形成装置の構成の一例を示す説明用概略図である。

【図 4】

図 3 の画像形成装置における現像装置における現像器の構成を示す説明用断面図である。

【図 5】

本発明の画像形成方法において使用する画像形成装置の構成の他の例を示す説明用概略図である。

【符号の説明】

- 1     パーツフィーダー
- 2     計量手段
- 3     駆動源
- 4     ボール
- 5     坂路
- 5 A   上端部
- 6     中心軸
- 7     受け皿
- 1 0    静電潜像担持体
- 1 1    帯電手段
- 1 2    クリーニング手段
- 1 3    レーザー走査光学系
- 1 7    中間転写ベルト
- 1 8    一次転写ローラ
- 1 9    支持ローラ
- 2 0    二次転写ローラ
- 2 1    クリーニング手段
- 2 2    給紙手段
- 2 3    給紙トレイ
- 2 4    給紙ローラ

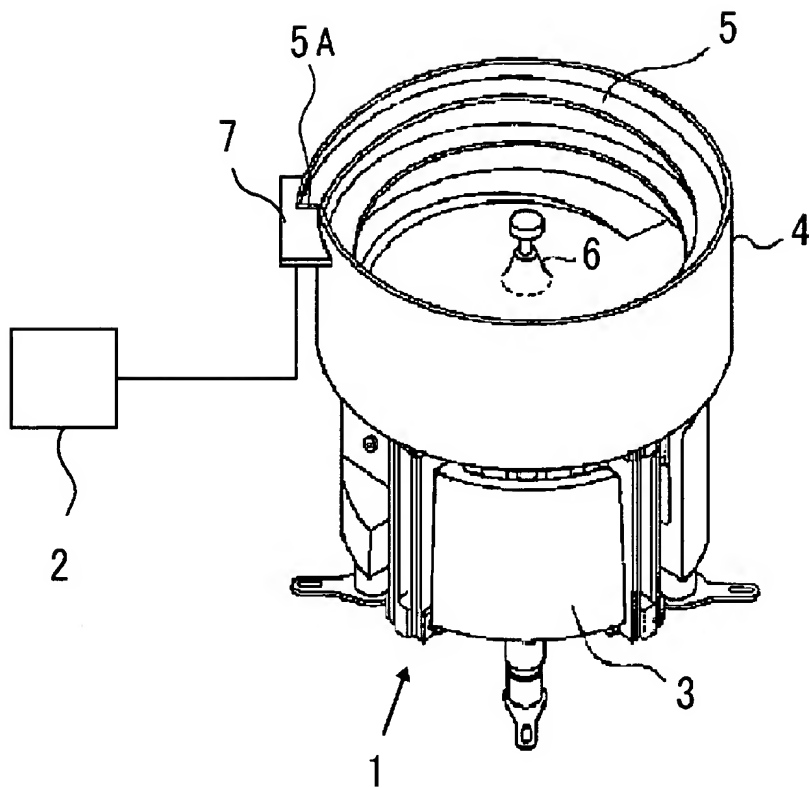
- 2 5 タイミングローラ
- 2 6 搬送手段
- 2 7 定着装置
- 2 8 搬送路
- 3 0 現像装置
- 3 1、3 1 Y、3 1 K、3 1 C、3 1 M 現像器
- 3 3 支軸
- 3 4 現像器本体
- 3 5 トナー担持体
- 3 5 a 導電性基体
- 3 5 b 弾性層
- 3 5 c 中間層
- 3 5 d 表面層
- 3 6 送り部材
- 3 7 トナー層規制部材
- 3 8 除電部材
- 3 9 現像バイアス電源
- d 所要間隔
- S 記録部材
- t トナー
- 4 0 中間転写ベルト
- 4 1 一次転写ローラ
- 4 2 駆動ローラ
- 4 3 テンションローラ
- 4 5 Y、4 5 M、4 5 C、4 5 K トナー像形成ユニット
- 4 6 静電潜像担持体
- 4 7 帯電手段
- 4 8 露光手段
- 4 9 現像装置



- 4 9 1 トナー担持体
- 4 9 2 規制部材
- 4 9 3 除電部材
- 5 0 像担持体クリーニング装置
- 5 1 定着装置
- 5 8 二次転写ローラ
- 6 0 タイミングローラ
- 6 1 搬送路
- 6 2 中間転写体クリーニング装置
- 6 4 給紙カセット
- 6 5 給紙ローラ
- T 1 Y 一次転写領域
- T 2 二次転写領域

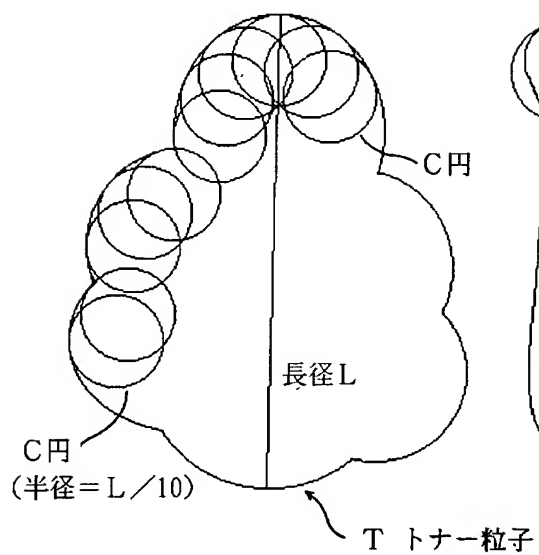
【書類名】 図面

【図 1】

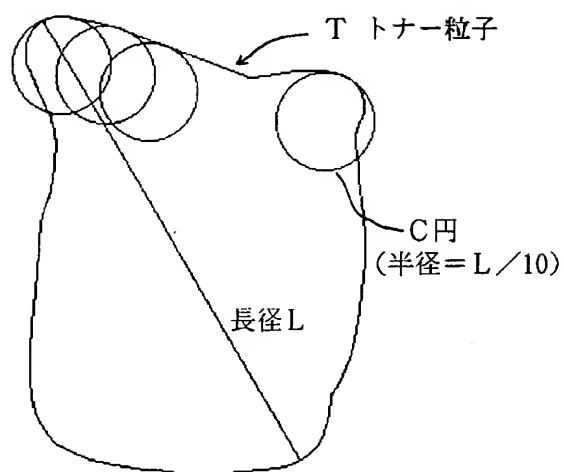


【図 2】

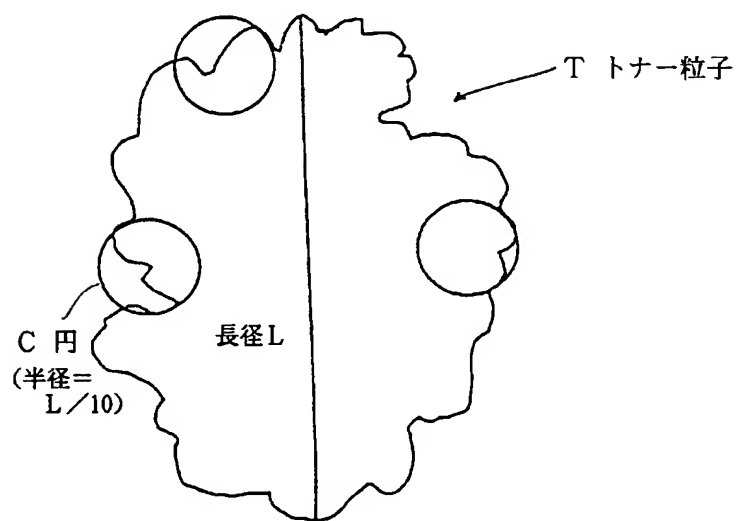
(a) 角がないトナー粒子



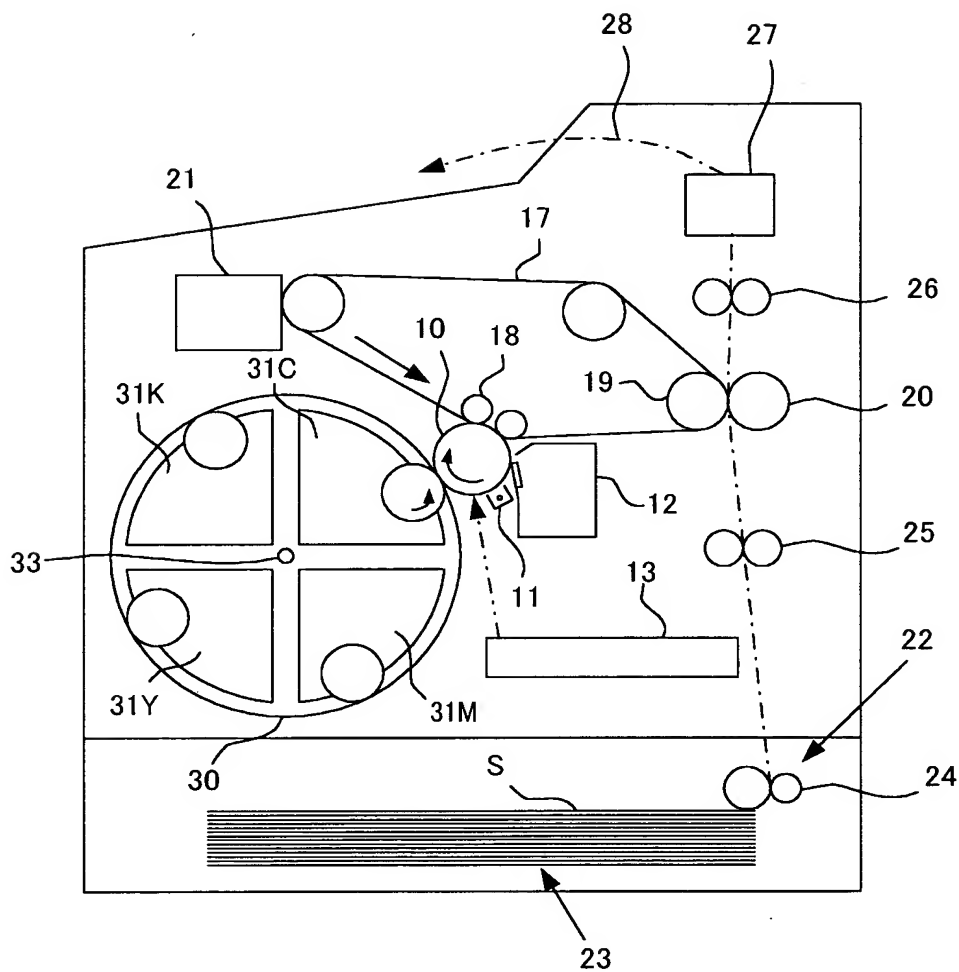
(b) 角があるトナー粒子



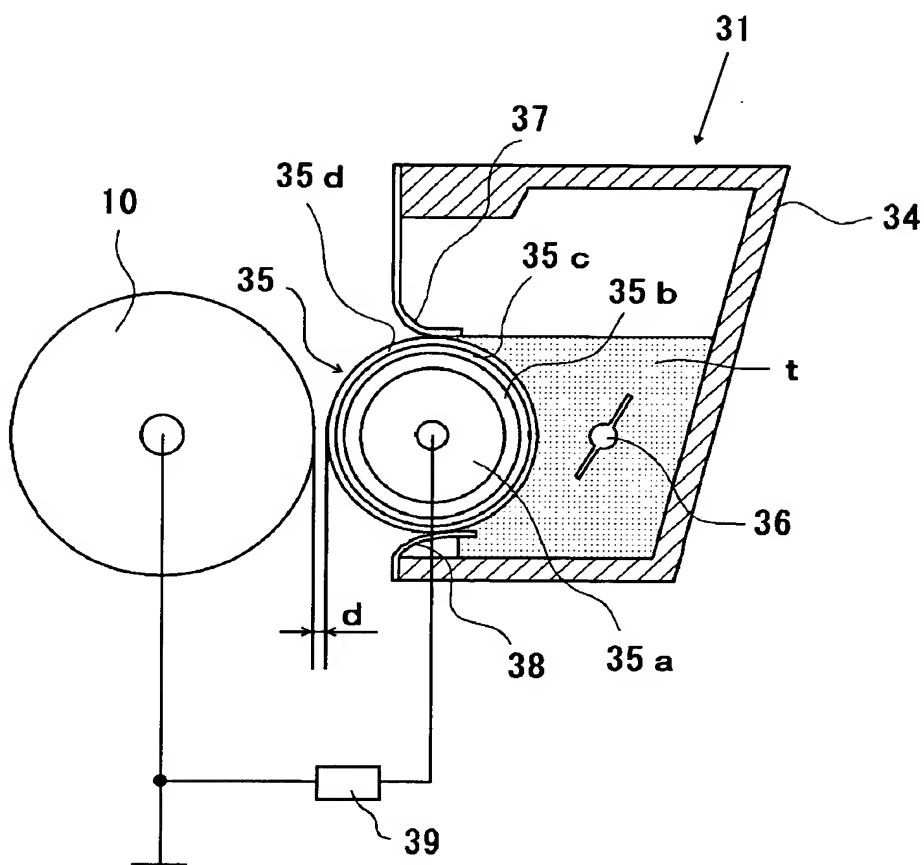
(c) 角があるトナー粒子



【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非磁性一成分現像方式により、安定して高い品質を有する画像を得ることのできるトナーおよび画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 トナーは、トナー担持体の表面におけるトナー量を規制するトナー層規制部材が圧接されたトナー担持体によって担持されて搬送されるトナーによって静電潜像担持体の表面に形成された静電潜像を非磁性一成分現像方式によって現像する画像形成方法に用いられるトナーであって、その体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、形状係数の算術平均値が $1.1 \sim 1.5$ であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、角がないトナーの割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布の変動係数が $26\%$ 以下であるトナー粒子からなり、移送性指数が $2.0 \sim 10.0$ であることを特徴とする。画像形成方法は、上記トナーを用いることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 3 2 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社



特願 2 0 0 2 - 2 7 3 2 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 7 9 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 2 7 日  
    [変更理由]            新規登録  
        住 所            大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号    大阪国際ビル  
        氏 名            ミノルタカメラ株式会社
  
2. 変更年月日            1 9 9 4 年    7 月 2 0 日  
    [変更理由]            名称変更  
        住 所            大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号    大阪国際ビル  
        氏 名            ミノルタ株式会社